

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE  
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

# ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,  
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM  
SIR W. H. BRAGG-LONDON  
W. L. BRAGG-MANCHESTER  
G. FRIEDEL†-STRASSBURG  
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN  
K. HONDA-SENDAI  
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD  
ST. KREUTZ-KRAKAU  
SIR H. A. MIERS-LONDON  
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)  
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD  
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK  
F. ZAMBONINI†-NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 91

1935

---

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

---

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT  
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT  
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

## Inhaltsverzeichnis des 91. Bandes.

### Heft 1. (Ausgegeben im Juli 1935.)

	Seite
<i>H. Ungemach</i> (Strasbourg), Sur la Syntaxie et la Polytypie . . . . .	1
<i>William Hume-Rothery</i> and <i>Herbert M. Powell</i> (Oxford), On the Theory of Super-lattice Structures in Alloys. (With 14 figures) . . . . .	23
<i>Sterling B. Hendricks</i> (Washington), The Orientation of the Oxalate Group in Oxalic Acid and some of its Salts. (With 5 figures) . . . . .	48
<i>E. J. W. Verwey</i> (Eindhoven, Holland), The Crystal Structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . (With 2 figures) . . . . .	65
<i>E. A. Owen</i> , <i>Llewelyn Pickup</i> and <i>I. O. Roberts</i> (North Wales, Bangor), Lattice Constants of five Elements possessing Hexagonal Structure. (With one figure) . . . . .	70
<i>G. Aminoff</i> und <i>B. Broomé</i> (Stockholm), Über Durchstrahlungsphotogramme an Einkristallen mit schnellen Elektronen und ihre Verwendbarkeit für Strukturbestimmungen. (Mit 20 Textfiguren) . . . . .	77
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>Erich Schmid</i> (Stuttgart), Beschreibung einer neuen Lauekammer und des zugehörigen Reflexnetzes. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	95

### Heft 2. (Ausgegeben im August 1935.)

<i>H. Ungemach</i> (Strasbourg), Sur les avantages de l'emploi des Notations à quatre caractéristiques pour les Cristaux de symétrie rhomboédrique. (Avec 3 figures) . . . . .	97
<i>Gunnar Hägg</i> (Stockholm), Solid Solutions with a Varying Number of Atoms in the Unit Cell . . . . .	114
<i>Jagattaran Dhar</i> and <i>Amulya Charan Guha</i> (Calcutta), Crystal Structure of Pyrene. (With 5 figures) . . . . .	123
<i>Richard C. Keen</i> (Chicago), The Crystal Structure of Potassium Persulfate $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . (With one figure) . . . . .	129
<i>W. Feitknecht</i> und <i>W. Lotmar</i> (Bern), Die Struktur des grünen basischen Kobaltbromids. (11. Mitteilung über basische Salze) . . . . .	136
<i>Z. Gyulai</i> (Szeged, Ungarn), Beobachtungen des Kristallwachstums an Alkalihalogeniden. (Mit 13 Textfiguren) . . . . .	142



<i>A. Hettich</i> (München), Erschließung der absoluten Röntgen-Intensitäten mit Hilfe anderer physikalischer Daten . . . . .	154
<i>C. A. Beevers</i> and <i>C. M. Schwartz</i> (Manchester), The Crystal Structure of Nickel Sulphate Heptahydrate $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . (With 5 figures) . . .	157
<i>K. S. Krishnan</i> and <i>S. Banerjee</i> (Calcutta), An Orthorhombic Crystalline Modification of 1.2; 5.6-Dibenzanthracene . . . . .	170
<i>K. S. Krishnan</i> and <i>S. Banerjee</i> (Calcutta), The Magnetic Anisotropy and Crystal-Structure of 1.2; 5.6-Dibenzanthracene. (With one figure) . .	173
<i>C. D. West</i> (Cambridge Mass.), Crystal Structure of $Rh(NH_3)_5ClCl_2$ . (With one Figure) . . . . .	181

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

<i>W. Lotmar</i> (Bern), Zum Aufbau der Schichtengitter. (Mit 3 Textfiguren) .	187
<i>Bücherbesprechungen</i> . . . . .	192

**Heft 3/4. (Ausgegeben im September 1935.)**

<i>Ernst Kordes</i> (Leipzig), Kristallchemische Untersuchungen über Aluminiumverbindungen mit spinellartigem Gitterbau und über $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ . (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	193
<i>A. Schoep</i> et <i>V. Billiet</i> (Gand), Contribution à l'étude du réseau de la julienite $[Na_2Co(CSN)_4 \cdot 8H_2O]$ . (Avec 1 figure) . . . . .	229
<i>Gilbert Greenwood</i> (Rangoon), Experiments on Piezoelectricity. (With 1 figure)	235
<i>Arne Ölander</i> (Stockholm), Zur Kristallstruktur von $CdSb$ . . . . .	243
<i>H. Motz</i> und <i>J. J. Trillat</i> (Besançon), Untersuchungen über die Kristallstruktur extrem dünner Fettschichten mittels Elektronenbeugung. (Mit 9 Textfiguren) . . . . .	248
<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Massachusetts), The Application of Plane Groups to the Interpretation of Weissenberg Photographs. (With 31 figures)	255
<i>Sterling B. Hendricks</i> and <i>W. Edwards Deming</i> (Washington), On the Optical Anisotropy of Molecular Crystals as illustrated by some Oxalates. (With 2 figures) . . . . .	290
<i>A. J. Bradley</i> (Warren), The Crystal Structure of Gallium. (With 7 figures)	302
<i>E. J. W. Verwey</i> (Eindhoven-Holland), The Structure of the electrolytical oxide Layer on Aluminium . . . . .	317
<i>Paul Niggli</i> und <i>Werner Nowacki</i> (Zürich), Der arithmetische Begriff der Kristallklasse und die darauf fußende Ableitung der Raumgruppen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	321
<i>F. Seitz</i> (Princeton, New Jersey), A Matrix-algebraic Development of the Crystallographic Groups. III . . . . .	336

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

<i>Linus Pauling</i> (Pasadena), The Unit of Structure of Telluric Acid, $Te(OH)_6$ (With 1 figure) . . . . .	367
<i>H. Brasseur</i> (Université de Liège), Sur la cristallographie de l'ergine . . .	369
<i>G. Natta</i> (Pavia), Bemerkung zur Arbeit „G. Engel, Die Kristallstrukturen einiger Hexachlorokomplexsalze“ (Z. Kristallogr. <b>90</b> (1935) 341) . . .	370
<i>Aurelio Serra</i> (Sassari, Italia), Cristallografia chimica: Osservazioni sulla cristallizzazione dell'anidride antimoniosa . . . . .	371
<i>Bücherbesprechungen</i> . . . . .	373

**Heft 5/6. (Ausgegeben im Oktober 1935.)**

<i>H. E. Buckley</i> (Manchester), Some new Features in Habit-Modification shown by $KClO_4$ Crystals. (With 22 figures) . . . . .	375
<i>O. Kraus</i> (München), Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropoly- säuren und deren Salzen. I. Mitteilung. Das Gitter von Kieselwolframsäure, Borwolframsäure und Ammoniumborwolframat . . . . .	402
<i>G. F. Kossolapow</i> und <i>A. K. Trapesnikow</i> (Moskau), Röntgenographische Unter- suchung der thermischen Ausdehnung des Cadmiums. (Mit 4 Textfiguren) . . .	410
<i>Alden B. Greninger</i> (Harvard University), A Back-Reflection Laue Method for determining Crystal Orientation. (With 7 figures) . . . . .	424
<i>C. E. Marshall</i> (Leeds), Layer Lattices and the Base-Exchange Clays . . .	433
<i>W. H. Taylor</i> (Cambridge), An X-Ray Examination of Methylene Blue. (With 4 figures) . . . . .	450
<i>Ingeburg Schaacke</i> (Kiel), Über die Zusammenhänge im hexagonalen Atomgitter und reziproken Gitter bei viergliedriger Symbolisierung (Mit 1 Textfigur) . . .	466
<i>I. Fankuchen</i> (Manchester), Crystal Structure of Sodium Uranyl Acetate. (With 3 figures) . . . . .	473
<i>C. D. West</i> (Cambridge, Mass.), Crystal Structures of Hydrated Compounds. II. Structure Type $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . (With 3 figures) . . . . .	480
<i>B. Goßner</i> und <i>K. Drexler</i> (München), Über Kristallform und chemische Zu- sammensetzung von Lamprophyllit . . . . .	494

*Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:*

<i>L. W. McKeehan</i> (New Haven, Conn.), Note on $MgZn$ and $MgZn_5$ . . . .	501
<i>P. L. Mukherjee</i> (Dacca), On the Isomorphism of the Double Fluoberyllates with the Tutton Salts . . . . .	504
<i>K. Pestrecov</i> (New York), On the Structure of Zinc Hydroxide . . . . .	505
<i>Autorenregister zu Band 91</i> . . . . .	506
<i>Sachregister zu Band 91</i> . . . . .	507



# Sur la Syntaxie et la Polytypie.

Par

H. Ungemach à Strasbourg.

Dans un mémoire précédent<sup>1)</sup>, j'ai introduit le terme de syntaxie pour désigner un cas d'épitaixie d'espèce très particulière: il s'agit des groupements à axes parallèles de deux modifications polymorphiques d'une même substance chimique, avec rapport rigoureusement rationnel entre les paramètres des deux mailles élémentaires et entre leurs paramètres cristallographiques, tous les caractères cristallins étant nettement distincts d'une «espèce» à l'autre.

J'ai décrit tout au long le cas extrêmement curieux de la coquimbite et de la paracoquimbite, mais je crois bon de rappeler ici de façon succincte de quoi il s'agit. Le sulfate ferrique à neuf molécules d'eau de cristallisation:  $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 9H_2O$  se rencontre à Tierra Amarilla sous deux formes totalement différentes, l'une sénnaire en apparence, la coquimbite proprement dite avec  $c/a = 1,5643$ , une liste de formes, des clivages et des figures de corrosion entièrement conformes avec l'holoédrie sénnaire ou au moins l'antihémiédrie sénnaire; l'autre ternaire, la paracoquimbite, avec  $c/a = 4,6928$ , dont tous les caractères extérieurs concordent entièrement avec les postulats de l'holoédrie rhomboédrique, tels que répartition des faces, clivage, figures de corrosion sur les rhomboèdres. La radiographie met en évidence une profonde différence de structure entre les deux modes de coquimbite, tout en révélant dans les deux cas une symétrie intime plus basse: parahémiédrie sénnaire à axe ternaire pour la coquimbite, parahémiédrie rhomboédrique pour la paracoquimbite. Ces deux «espèces» minérales paramorphes peuvent se trouver chacune pour soi dans des échantillons différents; mais plus souvent ils se trouvent associés dans une même géode, avec des caractères qui prouvent évidemment que leur cristallisation a été simultanée et soumise aux mêmes influences extérieures. Il se produit alors une syncristallisation d'une espèce toute particulière, une épitaixie qui peut se répéter plusieurs fois, par empilement à axes parallèles de rondelles des deux «espèces», et créer des groupements extrêmement variés, l'une ou l'autre des «espèces» prédominant ou terminant soit les deux extrémités, soit une seule extrémité de l'édifice complexe. C'est cette épitaixie indéfiniment répétée de deux

1) Bull. Soc. franç. Minéral. 58 (1935), Sur les minéraux Sulfatés du Chili. Je doute que ce mémoire, déposé dès juin 1934, mais retardé par diverses circonstances, puisse encore paraître avant la présente note, comme il l'aurait dû.

modes d'une même substance formés dans des conditions identiques et par cela même différents des corps paramorphes habituels, modes qui sont reliés l'un à l'autre par un rapport rigoureusement rationnel de leur paramètre, que j'ai appelée syntaxie.

J'ai cru tout d'abord avoir découvert un phénomène entièrement nouveau: il n'en est rien. Un cas présentant les similitudes les plus curieuses avec celui de la coquimbite est connu depuis longtemps; mais comme il s'agit d'un corps artificiel, la minéralogie s'y est peu intéressé, vu qu'il n'y avait pas lieu de différencier et de nommer deux espèces minérales. Je veux parler du carborundum, carbure de silicium  $SiC$ , dont Baumhauer a d'abord déterminé<sup>1)</sup> avec précision le caractère trimorphe en le basant uniquement sur des mesures cristallographiques, avant de faire étayer sa découverte par des clichés Laue qui la confirment entièrement. Depuis, de nombreux radiographes se sont occupés des corps en question, dont trois modifications au moins ont été parfaitement étudiées, formant autant de types de structure distincts et sans analogues jusqu'ici.

Le cas, disais-je, est très voisin de celui de la coquimbite. En effet, les trois modifications de  $SiC$  découvertes par Baumhauer se trouvent, soit isolées, soit réunies dans la même géode et, dans ce dernier cas, aussi bien en cristaux individuels qu'en groupements à axes parallèles, simples ou répétés sous forme de lamelles, toujours accolées par la base (0001). Deux de ces modes sont sénaires, le troisième ternaire; leurs paramètres  $c/a$  sont en rapport rigoureusement rationnel de l'un à l'autre; la cristallisation des trois substances, distinctes cristallographiquement, mais identiques chimiquement, est simultanée et a été soumise strictement aux mêmes influences physiques.

Les conditions mêmes de formation de la coquimbite et du carborundum sont analogues, à la température près: dans les deux cas, il s'agit d'une cristallisation par voie sèche, par l'action d'un gaz sur une substance solide, silicium gazeux sur carbone d'une part, oxydes de soufre gazeux et vapeur d'eau sur mélanterite d'autre part; car j'ai montré qu'il est absolument impossible d'admettre une circulation aqueuse quelconque dans l'amas de sulfates de Tierra Amarilla. Dans un cas comme dans l'autre, la substance chimique, ici très simple, là de composition compliquée, a hésité entre deux ou trois structures différentes et adopté alternativement l'une ou l'autre en cours de cristallisation, se reprenant souvent en rapides successions, malgré une constance certaine des influences extérieures pendant le processus de formation.

1) Z. Kristallogr. 55 (1915) 249.



Voici, pour rappeler des faits qui ne semblent pas avoir été appréciés à leur valeur par les cristallographes, les constantes des trois variétés baumhaueriennes de carborundum:

mode I. rhomboédrique:  $c/a = 12,266$ . rhomboèdres directs: (1014) (1014) (1017) (1.0.1.10) (1.0.1.13), rhomboèdres inverses: (0112) (0115) (0118) (0.1.1.11). Les séries sont strictement rhomboédriques et possèdent, sans lacunes ni surcharges, exactement les formes que réclame le réseau rhomboédrique. Elles sont donc primaires triples, la base devant s'écrire (0003) comme toujours dans ce système.

mode II. sénaire:  $c/a = 4,9064$ ; isoscéloèdres: (1011) (1012) (1013) (1014) (1015). Ici aussi, les faits sont en parfaite concordance avec la théorie, les isoscéloèdres formant une série primaire simple, la base s'écrivant (0001) comme toujours dans le cas d'un réseau hexagonal.

mode III. sénaire:  $c/a = 3,2676$ ; isoscéloèdres connus: (1011) (1012) (1013). Le prisme (1010) existe dans les deux variétés sénaires et manque dans la variété rhomboédrique.

Ce n'est pas ainsi, à la vérité, que Baumhauer présente les choses; il n'individualise pas cristallographiquement les trois modes, mais les ramène tous au même rapport d'axes fondamental  $c/a = 2,4532$ . Que la chose soit possible, c'est ce qui est très frappant; c'est un des phénomènes qu'implique la syntaxie telle que je l'ai définie. Comme dans la coquimbite, il s'agit non d'une approximation à la rationalité du rapport entre les paramètres verticaux des deux (ou trois) modes, mais bien d'une rationalité rigoureuse, autant que les mesures, du reste excellentes, peuvent la mettre en évidence. Le rapport entre les paramètres des trois carborundum est simple pour II et III, et égal à 3:2. Pour I et II, il est déjà moins simple et égal à 5:2; entre I et III, les paramètres se rapportent comme 15 à 4.

Ces conditions assez compliquées ont forcé Baumhauer à adopter pour le carborundum *sensu vasto*, des notations qui ne sont satisfaisantes pour aucun des trois modes; il n'arrive à obtenir des «séries primaires» qu'en admettant pour chaque mode un autre artifice. Il est assez curieux de voir Baumhauer rester fidèle à ce rapport d'axes unique, même après que les clichés Laue lui eussent apporté la preuve que les trois modes avaient chacun leur structure propre et constituaient de ce fait des individualités parfaitement distinctes. Il n'en reste pas moins que Baumhauer a eu le grand mérite de résoudre les énigmes posés par les

cristaux de carborundum, après les premières mesures si déroutantes de Frazer, de Becke et de Negri.

Les trois rapports  $c/a$  donnés plus haut sont imposés par la loi d'Hauy-Bravais, exprimée par la simplification des caractéristiques des notations Bravais et l'arrangement des formes connues en séries primaires.

Voici en effet les formes du mode I données par Baumhauer: (0551) (0554) (0557) (0112) (0.5.5.13), (5052) (1011) (5058) (5.0.5.11).

La simple inspection prouve qu'il faut quintupler l'axe  $c$  de Baumhauer:  $2,4532 \times 5 = 12,266$ .

Pour le mode II, la liste de Baumhauer est la suivante:

(2021) (1011) (2023) (1012) (1025).

La simplification demandée résulte d'un doublement du paramètre  $c$ :  $2,4532 \times 2 = 4,9064$ .

Pour le mode III, voici la liste: (4043) (2023) (4049), et la simplification résulte de la multiplication de  $c$  par  $4/3$ :  $2,5432 \times 4/3 = 3,2676$ .

Or, nous avons ici un triple cas, particulièrement instructif, à ajouter à ceux que j'ai mentionnés dans une note récente<sup>1)</sup> au sujet de la concordance des résultats de la radiographie avec ceux d'une application stricte de la loi fondamentale de la cristallographie. Les études aux rayons X de H. Ott<sup>2)</sup> conduisent à admettre, pour les trois modes de Baumhauer (auxquels il donne malheureusement un autre numérotage), les rapports paramétriques suivants:

$$\text{I: } c/a = 12,26$$

$$\text{II: } c/a = 4,90$$

$$\text{III: } c/a = 3,26.$$

On conviendra qu'il y a là une concordance absolument remarquable.

Le cas du carborundum, dont je n'ai eu connaissance qu'après avoir débrouillé, tout-à-fait indépendamment, celui de la coquimbite, a influé après coup sur mon interprétation de ce dernier. Les analyses chimiques de la coquimbite et de la paracoquimbite avaient en effet révélé certaines différences faibles, mais qui ne me paraissaient pas entièrement négligeables, et j'en avais inféré que le changement de réseau en cours de cristallisation s'expliquait par des différences infinitésimales dans la composition et en particulier dans le mode de rattachement des molécules d'eau de cristallisation. C'est encore ce que je croyais lors de ma publication préliminaire aux Comptes-Rendus<sup>3)</sup>. Le cas du carborundum

1) Bull. Soc. franç. Minéral. 57 (1934) 186.

2) Z. Kristallogr. 61, 515—531; 62, 201—217; 63, 1618.

3) C. R. Acad. Sci. Paris 197 (1933) 1132.



prouve au contraire qu'un changement de réseau tout-à-fait identique se produit pour une substance de composition très simple et malgré des conditions de cristallisation rigoureusement constantes. Il n'y a dans ce cas aucune possibilité d'admettre une différence chimique entre les trois modifications; Baumhauer insiste sur ce fait, que j'ai pu vérifier de la façon la plus formelle, que des cristaux des trois modifications se rencontrent dans la même géode, et que du reste, comme dans la coquimbite, l'existence de groupements parallèles et répétés des différents modes implique la simultanéité de leur formation. Baumhauer croit avoir constaté une différence de coloration entre les cristaux de modes différents, chose que je ne puis pas confirmer, de même qu'une différence d'altérabilité révélée par des irisations superficielles. Comme la substance *SiC* devrait être incolore, et qu'elle est dans le fait vivement colorée, Baumhauer attribue à la matière colorante, d'ailleurs indéterminée, la responsabilité du changement des caractères cristallins.

Quoi qu'il en soit, c'est l'exemple du carborundum qui m'a fait admettre pour la coquimbite, dans mon mémoire définitif, une qualité nouvelle de polymorphisme dans le système d'une même substance chimique, plutôt que l'existence de deux espèces nettement séparées, comme je l'avais fait dans ma note préliminaire. Le phénomène n'en est d'ailleurs que plus intéressant. C'est aussi l'exemple du carborundum qui m'a enhardi à donner à la paracoquimbite un rapport d'axes supérieur à 4, comme le demandent les résultats de M. Hocart, puisque dans le carborundum I on est forcé d'admettre un *c/a* dépassant même 12.

Ce genre particulier de polymorphisme a été nommé polytypie par Zambonini<sup>1)</sup>. Ce terme n'est pas heureux, car le mot «type» est universellement employé pour désigner, en minéralogie, les facies différents d'un même minéral. Je préférerais plurimodisme, par exemple; mais comme polytypie est introduit, je l'emploierai pour ne pas multiplier inutilement les termes nouveaux<sup>2)</sup>.

Nous verrons par la suite que certaines substances peuvent être polytypes, sans présenter pour cela le phénomène de syntaxie. Mais la syntaxie présuppose nécessairement l'existence distincte de deux ou plusieurs modes, donc la polytypie.

Voici maintenant un 3<sup>e</sup> cas de syntaxie: celui de la parisite-synchysite.

Il me paraît en effet certain que le cas de ce couple d'«espèces» rentre de façon parfaite dans la définition de la syntaxie et de la polytypie.

1) Boll. Comit. Geol. d'Italia 47 (1920/21) Nr. 3.

2) Voir aussi T. W. F. Barth, J. Amer. Sci. (5) 27 (1934) 273.

Dès 1925 j'avais mentionné le cas de la synchysite, dont la description originale me paraissait évidemment réclamer le dédoublement en deux espèces, l'une étant la parisite. Après avoir étudié les premiers cristaux syntaxiques de coquimbite, l'analogie entre ceux-ci et la synchysite, d'après une des figures communiquées par Flink, me frappa. Comme dans ma figure 27, il y a dans la figure de Flink un cristal central sénairé entre deux pointements rhomboédriques.

D'autre part, les cristaux de parisite jusqu'ici décrits avaient toujours laisser planer un doute sur la symétrie réelle de cette espèce. Certains cristaux étaient sénairés, d'autres évidemment rhomboédriques, et les rapports d'axes des différents auteurs semblaient bien, par leurs divergences, indiquer la confusion de deux espèces, dont la mauvaise qualité des faces et la disproportion certainement grande entre les paramètres  $a$  et  $c$  rendaient d'ailleurs illusoire toute prétention à la précision. Les cristaux hexagonaux de Ravalli Co. aux Etats-Unis, décrits par Penfield et Warren, donnaient de plus l'impression d'un empilement de rondelles ou de mâcles polysynthétiques de cristaux hémimorphes, exactement comparables à ceux de la coquimbite sénairé.

La synchysite a été établie comme espèce par Flink en 1900, ce nom indiquant la «confusion» qui avait jusque-là fait considérer le minéral de Narsarsuk comme de la parisite. La différenciation était basée non seulement sur une composition chimique distincte (avec deux fois plus de carbonate de calcium), mais aussi sur le fait que les cristaux du Groenland les plus fréquents sont nettement rhomboédriques, en opposition avec ceux de parisite dont le caractère hexagonal holoèdre semblait établi. Deux faits sont venus plus tard jeter un doute sur l'indépendance de la synchysite: d'abord la découverte par Césaro<sup>1)</sup>, et peu après par Palache et Warren<sup>2)</sup> de cristaux rhomboédriques de parisite, ensuite la constatation par Quercigh<sup>3)</sup> d'une composition identique à celle de la parisite pour les parties les plus fraîches des cristaux de synchysite. Plus récemment encore, Aminoff<sup>4)</sup> prouva que, pour les deux «espèces», les clichés Laue étaient pratiquement identiques. Tout ceci justifie la radiation de l'«espèce» synchysite effectuée tant par Dana (3<sup>d</sup> Appendix) que par Hintze.

Cependant, tout dernièrement, un revirement s'est opéré en faveur de la synchysite par suite de l'étude détaillée aux rayons X faite par

1) Bull. Acad. roy. Belg. 1907, 321.

2) Amer. J. Sci. 8 (1899).

3) Rend. Accad. Lincei 21 (1912) 581.

4) Geol. Förening. Stockholm Förhandl. 42 (1920) 291.



Oftedal<sup>1)</sup>, étude qui semble réhabiliter cette espèce et la distinguer nettement de la parisite, en lui donnant un axe *c* d'un tiers plus petit. Sans faire état de l'analyse de Quercigh, Oftedal revient aux anciens résultats de Flink, dont la divergence était expliquée, d'après Quercigh et d'autres, par un commencement de décomposition, facile à constater d'ailleurs. Mais d'autre part, d'après Oftedal, la synchysite ne se trouve pas seulement à Narsarsuk, mais également à Quincy (Mass.) parmi la parisite vraie; de plus, la prétendue parisite de Ravalli Co. serait, elle aussi, de la synchysite. Cependant, l'analyse des cristaux de cette dernière provenance indique une parisite parfaitement normale. Enfin, Oftedal confirme les résultats d'Aminoff pour les radiogrammes Laue dont la symétrie hexagonale, constatée sans exception sur tous les clichés, est en désaccord avec la symétrie apparente, qui est rhomboédrique sans ambiguïté, dans beaucoup de cas, mais non dans tous.

Il y a dans tous ces faits des contradictions inexplicables, à moins qu'on n'admette — comme je suis persuadé qu'il faut le faire — un cas de polytypie et de syntaxie.

D'abord au point de vue symétrie. Remarquons que la «synchysite» de Narsarsuk est très fréquemment mâclée, et que la macle est souvent indéfiniment répétée sous forme de lamelles hémitropes parallèles à la base. Ceci explique de la façon la plus simple que les radiogrammes mettent en évidence une symétrie hexagonale holoèdre. Pour les différentes «parisites», des mâcles n'ont pas été décrites avec certitude; mais dans tous les gisements connus, il existe une striation horizontale accompagnée de cannelures plus ou moins profondes, qui rendent l'hypothèse de mâcles répétées infiniment plausible. A Ravalli Co., ce fait est particulièrement net; les colonnes, cannelées horizontalement et prismatiques par suite de l'alternance indéfiniment répétée de faces peu mesurables d'isoscéloèdres, sont coiffées d'un cristal terminal simple, en général plus large que la colonne composée des rondelles empilées. Il semble impossible de ne pas admettre, vu le précédent dûment constaté à Narsarsuk, l'existence de mâcles polysynthétiques dans ce gisement également. Notons qu'il s'agit ici, suivant l'analyse chimique, d'une «parisite», mais que le comportement aux rayons X est celui de la «synchysite» d'Oftedal. A Muso, le gisement le plus anciennement connu et qui a fourni les plus beaux cristaux, ceux-ci sont aussi, toujours, striés horizontalement. Ici cependant la symétrie extérieure sénnaire paraît bien établie, au moins pour la grande majorité des cristaux. Que ces derniers fournissent un

---

1) Z. Kristallogr. 79 (1931) 437.

radiogramme de symétrie sénaire, c'est à quoi il fallait naturellement s'attendre.

Quant aux constantes cristallographiques et à la répartition des formes, une mise au point des différentes données publiées rencontre des difficultés. Il ne s'agit malheureusement pas, dans le cas de la parisite, de cristaux excellents permettant des mesures irréprochables et fournissant une base ferme à tous les calculs, comme c'est le cas pour la coquimbite et le carborundum. Il n'existe pas d'excellents cristaux dans le groupe de la parisite, et les meilleurs sont encore bien imparfaits. C'est pourquoi la longue liste de formes établie par Palache et Warren ne saurait donner que des indications sujettes à caution. Tous les auteurs ont obtenu des résultats différant les uns des autres, ce qui indique assez l'insécurité des mesures; celles de P. et W. ne font pas exception, et il faut n'avancer qu'avec prudence dans la forêt des formes enregistrées. Les exemples de la paracoquimbite et du carbure de silicium prouvent qu'il peut s'y trouver des formes appartenant à deux ou mêmes trois séries distinctes, et il s'agit maintenant de voir si ce cas n'est pas effectivement réalisé.

Rien ne faisait penser à P. et W. qu'il pouvait en être ainsi; cependant la fameuse figure de Flink, avec un bourrelet central portant des faces différentes de celles des deux pointements, aurait pu leur donner l'éveil. Leurs propres cristaux appartiennent aussi à trois types différant par les formes, l'un hexagonal, l'un des deux autres sûrement rhomboédrique. Mais on verra que des discordances entre la liste des combinaisons enregistrées par P. et W. et leurs figures rendent malaisée une interprétation certaine. Nous y reviendrons, après avoir essayé de dégager quelques indices des renseignements de Flink et Böggild.

Il est dès l'abord évident qu'il existe une très grande similitude entre les cristaux de Narsarsuk et les groupements syntaxiques de coquimbite et paracoquimbite. J'ai déjà comparé ma figure 27<sup>1)</sup> avec la figure 1051 de Hintze<sup>2)</sup>; ma figure 23<sup>1)</sup> est très semblable à la figure 1053a, et le groupement que je représente en 26<sup>1)</sup> est apparenté avec le cristal «hémimorphe» de la figure 1052 de Hintze. Les trois figures 1048—1050, donnent avec certitude l'apparence générale de la forme rhomboédrique de la synchysite, et leur inspection permet de voir immédiatement qu'ils'agit d'un rhomboèdre primitif très aigu. Des considérations à développer plus

---

1) Dans mon mémoire sur les minéraux sulfatés du Chili, Bull. Soc. franç. Minéral. 1935.

2) Comme l'original des travaux de Flink et Böggild ne m'est pas accessible, je renvoie à leur résumé dans le traité de Hintze I, pp. 3431 et suiv.



loin me font noter le rhomboèdre dominant (0112)<sup>1)</sup>; il est tronqué par la base et accompagné dans un cas par (1011), dans l'autre par (1014). Ces trois formes ont dans l'orientation Flink les notations: (0331), (3032) et (0334). Nous avons donc un système rhomboédrique très régulier, auquel il faut appliquer le rapport d'axes  $c/a = 10,094$ .

Or, la figure 1051 représente un de ces cristaux rhomboédriques aigus transperçant un cristal trapu, auquel le dessin de Flink donne également un aspect rhomboédrique. Mais on s'aperçoit que les faces marquées  $c$  et  $u$  ont même inclinaison par rapport à la base, et que le cristal central est en réalité sénair.

La pyramide, qui chez Flink porte la notation (20 $\bar{2}$ 9) (02 $\bar{2}$ 9), est évidemment tout-à-fait incompatible avec les trois rhomboèdres précédents. Si l'on simplifie pour ceux-ci les notations Flink comme il est fait plus haut, (20 $\bar{2}$ 9) se complique encore davantage et devient (4.0.4.27). Par contre, cette pyramide (20 $\bar{2}$ 9) prend le symbole (10 $\bar{1}$ 6) lorsqu'on donne à un autre isoscéloèdre, déterminé également sur le bourrelet central, et que Flink note (40 $\bar{1}$ 3), la notation (10 $\bar{1}$ 1), ce qui suppose un rapport d'axes  $c/a = 4,486$ .

On a donc deux séries de formes qui se répartissent ainsi:

cristaux rhomboédriques	cristaux hexagonaux
$c/a = 10.094$	$c/a = 4.486$
$\alpha = (0112)$	$s = (10\bar{1}1)$
$\gamma = (1011)$	$r = (10\bar{1}2)$
$v = (1014)$	$u, t = (10\bar{1}6)$
$z = (1123)$	$i = (10\bar{1}7)$
$o = (1129)$	$o = (11\bar{2}4)$

Il ne reste que les deux formes  $p$  et  $q$  de Flink, qui sont (1011) (0112) du paramètre  $c/a = 3,365$ , admis par Flink pour l'ensemble, et très proche de ceux établis par les calculs plus anciens de Vrba et Des Cloizeaux. Elles sont rares, car ni Flink ni Böggild ne les figurent; il est d'ailleurs impossible de savoir si elles se trouvent dans les cristaux rhomboédriques ou dans les bourrelets hexagonaux. On verra plus loin qu'elles appartiennent plus que probablement à une troisième modification.

Revenons à la figure Hintze 1052, qui est de Böggild. Voici comment, à la lueur des constatations indubitables faites sur les groupements

1) Dans ce qui va suivre, les notations Bravais pour les corps rhomboédriques se différencieront de celles pour les corps sénaires par l'absence du signe négatif sur la troisième caractéristique, conformément à des considérations que je détaillerai dans une note ultérieure.

syntaxiques de coquimbite, je crois qu'il faut l'interpréter: la partie centrale est une macle de deux cristaux rhomboédriques; les parties inférieure et supérieure, dont le développement inégal donne à l'ensemble un facies hémimorphe, appartiennent à des calottes de la modification sénnaire. Tout comme dans le système de la coquimbite, l'isoscéloëdre *o* appartient aux deux variétés; dans l'une il se note (1124), dans l'autre il prend la notation (1129).

Si maintenant nous essayons de comparer les résultats obtenus ainsi avec ceux de l'étude radiographique d'Oftedal, nous constatons, pour la variété hexagonale, une excellente concordance avec la »synchysite« de cet auteur qui lui attribue les paramètres  $c/a = 4,45$ . Quant à la variété rhomboédrique, elle n'est pas confirmée par l'examen aux rayons X, ou du moins ce n'est pas celle qu'Oftedal appelle la parisite, et dont  $c/a = 6,82$  selon lui. Mais cette valeur est très proche du double de 3,365 de Flink ou de 3,405 de Césaro, admis jusqu'à Palache pour la parisite comme pour la synchysite, avec une assez large tolérance due à la qualité médiocre des cristaux mesurés. Or, les paramètres 10,094 et 6,730 se rapportent comme 3 à 2, et les paramètres 4,486 et 6,730 comme 2 à 3. Nous retrouvons la rationalité qui entre dans la définition de la syntaxie. Il y aurait donc, pour la substance  $[CO_3]_3(CeF)_2Ca$  au moins trois modifications dont l'une, rhomboédrique, pourrait s'appeler parisite  $\beta$ , tandis que les deux autres s'appelleront parisite  $\alpha$  et  $\gamma$ . Je crois préférable de ne pas conserver le nom de synchysite, car Oftedal et Flink lui donnent un sens différent.

Un fait très important, et qui corrobore les idées que je viens d'exposer, est qu'au cours de son étude Oftedal a constaté la présence, dans ces cristaux de »parisite«, d'une composante intimement associée à la substance dominante et disposée en lamelles très minces, parallèles à la base. Du moins ses expériences au cristal oscillant lui ont-elles démontré qu'il fallait admettre une association de ce genre de la parisite à  $c/a = 6,2$  avec une composante à  $c/a = 4,43$ . Il ne va pas jusqu'à dire que cette composante subordonnée n'est autre que la »synchysite«; mais je crois pouvoir le dire à sa place. D'autre part la »synchysite« d'Oftedal de Ravalli est chimiquement une »parisite« typique, de même que celle de Quincy. On voit que, joints à toutes les constatations antérieures, ces faits font apparaître avec une quasi-certitude un cas comparable exactement à ceux de la coquimbite et du carborundum. La cause est entendue: la parisite est polytype et se décompose en trois modes syntaxiques.

Il faut maintenant revenir au travail très important de Palache et Warren, qui pose certains problèmes cristallographiques que je vais

essayer de résoudre. On sait que ces auteurs admettent un paramètre  $c/a = 1,9363$  qui ne s'accorde ni avec les valeurs anciennes de Des Cloizeaux à Böggild, ni avec les résultats d'Oftedal, ni avec mes déductions. Ce rapport d'axes représente sans nul doute un compromis, comme celui de Baumhauer pour le carborundum.

Considérons d'abord les combinaisons numérotées par P. et W. 4, 22—26, 28—31, caractérisées par l'existence régulière d'au moins quatre isoscéloèdres, désignés par les auteurs américains par  $i$  (1123),  $t$  (4489)  $r$  (2243),  $\omega$  (4483). Ces quatre pyramides sont toujours associées et il est facile de voir, en transformant les symboles, que si l'on multiplie le  $c/a$  de P. et W. par  $4/3$ , leurs notations deviennent celles d'une série primaire simple: (1124) (1123) (1122) (1121). Outre ces 4 pyramides, la base et les prismes, les seules formes vraiment importantes et presque constantes de ces 10 combinaisons, sont  $k$  et  $\mu$ , qualifiés de rhomboèdres par P. et W., avec les notations (2021) (0221). Cette co-existence des formes directe et inverse d'un même rhomboèdre est inacceptable dans le système rhomboédrique; la transformation indiquée donne à ces deux «rhomboèdres» les indices (3032) (0332), encore plus mauvais. Mais si l'on tourne le cristal de  $30^\circ$  de façon à faire des  $b^*$  les  $a^*$  et *vice-versa*, le cas s'éclaire merveilleusement, car la série des quatre formes toujours associées devient (1014) (1013) (1012) (1011) et  $k\mu$  devient tout simplement (1121). Il résulte donc la combinaison-type d'un cristal hexagonal holoèdre, et le rapport d'axes de celui-ci n'est autre que  $c/a = 4,4730$ , ce qui est en concordance fort satisfaisante, vu la qualité des cristaux, tant avec le  $c/a$  de la «synchysite» d'Oftedal qu'avec le mode hexagonal des cristaux de Flink. Voilà, je crois, une constatation éminemment suggestive et qui parle autant en faveur de la consciencieuse exactitude des savants américains qu'en faveur du bien fondé de mon hypothèse.

La figure 1057 Hintze, qui représente ce mode, donne bien aussi l'impression d'un facies sénair, avec holoédrie hexagonale des prétendus rhomboèdres.

D'après la liste des combinaisons données par P. et W., qui malheureusement ne concordent qu'assez mal avec les figures communiquées par eux, on peut attribuer avec certitude au mode hexagonal de la parisite (parisite  $\alpha$ ) les formes secondaires suivantes: (la première notation est celle de P. et W., la seconde la mienne, après la transformation indiquée plus haut)

$H$	2025	1125	$e$	1012	}	1124
$R$	4041	2241	$\gamma$	0112		
$e$	0441		$g$	1011		1122
			$b$	4.4.8.15		1015



Quant à la forme ( $E, \varepsilon$ ), notée (5.0.5.16) (0.5.5.16) par P. et W., il semble vraiment licite de la rattacher à F. (40 $\bar{1}$ 3) et de la transformer en (41 $\bar{2}$ 6), forme éloignée de 2° seulement suivant les calculs de P. et W. Il me paraît probable que (5.0.5.16), qui, comme on le verra plus loin, est à sa place dans le mode rhomboédrique, a influencé la notation de l'isoscéloèdre voisin du mode hexagonal. Enfin ( $D, \delta$ ) (0.3.3.10) (3.0.3.10), que ma transformation change en (3.3.6.20), est presque certainement (41 $\bar{2}$ 7), distant de 1°15' seulement. Il n'y a plus alors qu'à mentionner deux faces isolées de  $Q$  (40.0.10.3) et de  $\varphi$  (0.7.7.2) comme existant dans la parisite du mode  $\alpha$ . Elles prendraient dans mon hypothèse les notations (5.5.10.3.) (7.7.14.4), et sont douteuses dans n'importe quel système.

Les figures Hintze 1057 et 1058 comportent encore chacune une forme qui n'est pas enregistrée dans les combinaisons 23 et 22 qu'elles représentent vraisemblablement. Ce sont  $v$  ( $= V?$ ) et  $y$ . Si  $v$  est mis pour  $V$  par erreur, cette forme devient (33 $\bar{6}$ 1) de ma notation. Quand à  $y$ , (4.2.6.11), elle devient très sensiblement (21 $\bar{3}$ 9). Nous avons alors enfin la liste complète des formes de la parisite hexagonale (synchysite d'Oftedal), en rapprochant celles de Flink-Böggild et celles de Palache-Warren.

**Parisite  $\alpha$  :  $c/a = 4,473$**

Sénaire

formes certaines		formes incertaines
(0004)	(22 $\bar{4}$ 1)	(33 $\bar{6}$ 1)
(41 $\bar{2}$ 0)	(41 $\bar{2}$ 1)	(5.5.10.3)
(40 $\bar{1}$ 0)	(41 $\bar{2}$ 2)	(7.7.14.4)
(40 $\bar{1}$ 1)	(41 $\bar{2}$ 4)	(41 $\bar{2}$ 6)
(40 $\bar{1}$ 2)	(41 $\bar{2}$ 5)	(41 $\bar{2}$ 7)
(40 $\bar{1}$ 3)		
(40 $\bar{1}$ 4)		
(40 $\bar{1}$ 5)		(21 $\bar{3}$ 9)
(40 $\bar{1}$ 6)		
(40 $\bar{1}$ 7)		

La régularité des séries primaires est, comme on voit, tout à fait remarquable.

La parisite rhomboédrique à  $c/a = 10,094$  («synchysite» de Flink et Böggild *partim*) est également représentée à Quincy. Ses cristaux se présentent, comme ceux du Groenland, sous forme de rhomboèdres très aigus, et leurs formes dominantes sont les mêmes; ce sont celles qui, chez Palache et Warren, ont des notations qui se simplifient par division par 5 de leurs trois premières caractéristiques, soit par quintuplement du paramètre  $c/a$  de P. et W. Les voici:

notations P. et W.		notations H. U.	
	(0.10.10.1)	5.5.10.6	(0221) (1126)
$T$	(5051) (0551)	5.5.10.9	$T$ (1011) [(0111)] (1129)
$\pi$	(0552)	5.5.10.12	$\pi$ (0112) (1.1.2.12)
$L$	(5054) (0554)		$L$ (1014) [(0114)]
	(0558)		(0118)
	(5.0.5.13)		(1.0.1.13)
	(5.0.5.16)		(1.0.1.16)

Bien qu'il y ait des différences appréciables entre les mesures des savants scandinaves et américains, il semble évident qu'il s'agit des mêmes formes, et que  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $y$  de Flink sont  $T$ ,  $\pi$ ,  $L$  de P. et W. Voici les valeurs respectives :

F. et B.	P. et W.
$c\gamma = 85^\circ 6'$ calc.	$cT = 84^\circ 53'$ calc. $84^\circ 53'$ mes.
$c\alpha = 80^\circ 16'$ »	$c\pi = 79^\circ 52'$ » $80^\circ 2'$ »
$cy = 71^\circ 4'$ »	$cL = 70^\circ 19'$ » $70^\circ 22'$ »

Pour déterminer les éléments définitifs, à laquelle de ces deux séries de valeurs faut-il donner la préférence ? Les cristaux de F. et B. sont, de leur propre aveu, très mauvais, et ils n'ont même pas essayé de déterminer les formes surbaissées qu'ils mentionnent et qui vraisemblablement sont les mêmes que celles notées par P. et W. Mais ces derniers savants ont employé, pour calculer le paramètre de cristaux beaucoup meilleurs, une méthode certainement défectueuse, puisqu'elle fait entrer en ligne de compte toutes les faces mesurées de 27 formes différentes avec les notations qui leur ont été attribuées par une sorte de pétition de principe. Quoi qu'il en soit, la concordance entre les deux séries de mesures est fort satisfaisante, eu égard à la qualité médiocre des cristaux. Il est très digne de remarquer que les formes (0221), (0112) (0118) n'existent que dans une position, (1.0.1.13) (1.0.1.16) seulement dans l'inverse, ainsi que le postule le régime rhomboédrique. Si (1011) et (1014) se trouvent dans les deux positions, leurs faces »inverses« sont infiniment plus rares que les »directes«, et il est très probable qu'il s'agit en réalité de faces directes en position de mâcles. La série des isoscéloèdres  $a^*$  est parfaitement conforme à ce qu'elle doit être dans un corps rhomboédrique, c. à. d. que la quatrième caractéristique de leurs notations est un multiple de 3.

Cherchons maintenant à déterminer quelles sont les formes accessoires de la parasite  $\beta$ . Voici, en examinant la liste des combinaisons de P. et W., celles qui appartiennent au moderrhomboédrique, à  $c/a = 10,094$ :



1, 2, 6—12, 14, 16, 17, 18 et 27. Les formes accessoires de quelque importance de ces 14 combinaisons sont, dans la notation P. et W.: (4.0.4.15) (0.4.4.15) (0.3.3.10) (3.0.3.11) (0.2.2.7) (11.0.11.6) (8.0.8.11) (3031) (1123) (1124). Éliminons d'abord les 5 premières dont l'angle avec la base ne varie que dans d'étroites limites:  $30^{\circ}49'$  à  $33^{\circ}51'$ . L'une ou l'autre ou plusieurs de ces faces surbaissées existent dans tous les cristaux de Quincy et les figures de P. et W. montrent combien indistinctement elles se remplacent l'une l'autre. A mon avis, aucune de ces formes n'est typique. La forme  $\varepsilon$ , que P. et W. notent (0.9.9.25), est celle qu'ils ont rencontrée le plus fréquemment, ce qui en rend la notation très compliquée d'autant plus étrange. Mais on constate que la valeur moyenne de l'angle avec la base, établi par P. et W. à  $38^{\circ}47'$ , correspond très bien avec l'angle  $38^{\circ}35'$ , incidence calculée pour (0.5.5.14), qui devient avec le nouveau paramètre (0.1.1.14), notation tout-à-fait conforme à la théorie. La forme suivante de la série primaire triple, qui est (0.1.1.17), demande  $33^{\circ}18'$ , et P. et W. donnent comme valeur constatée  $(0001)^{(0227)}: 32^{\circ}29'$ .

La forme (11.0.11.6) des auteurs américains donne dans n'importe quelle orientation des notations peu admissibles. Faut-il admettre qu'elle correspond à (5.0.5.14) de la nouvelle notation, conforme à la règle, mais bien compliquée? Pour (8.0.8.11) et (3031), il n'y a pas d'hésitation: Ce sont (1017) et (5058) de la nouvelle notation à  $c/a = 10,094$ . — (1123) devient (1.1.2.15) qui complète fort bien la série des  $a^*$ . Reste seulement (1124) qui, devenu (1125), n'est pas satisfaisant dans un réseau rhomboédrique, où seul le triplement de ces caractéristiques: (3.3.6.15) lui assigne sa vraie physionomie.

Les séries ainsi constituées sont bien primaires triples, mais avec des lacunes. Manquent (0115) (0.1.1.11) et (1.0.1.10) aux séries primaires, et comme celles-ci s'étendent jusqu'à (0.1.1.17) et (1.0.1.14), les premiers termes de la série secondaire (2025), (2.0.2.11), (0.2.2.7), (0.2.2.13). Mais si nous considérons aussi les formes tout-à-fait rares des 14 combinaisons rhomboédriques de P. et W., nous constatons que (1.0.1.10) (0.2.2.13) y existent effectivement: ce sont  $e$  (1012) et  $f$  (0334) de P. et W. (0227) s'y trouve peut-être aussi, car P. et W. indiquent sans la nommer la forme (0332) qui lui correspond. (0.1.1.11) (2.0.2.11) manquent tout-à-fait. Quant à (0115) (2025), qui sont (0111) (2024) de P. et W., elles s'y rencontrent bien, mais avec le signe opposé:  $g$  (1011) et  $\mu$  (0221). S'agit-il là aussi d'une confusion de signes due à une mâcle?

Le résultat final est le suivant, pour les formes de la «synchysite» de Flink:

Parasite  $\beta$ :  $c/a = 10,094$ 

Isoscéloèdres	Rhomboédrique	
	Rhomboèdres directs	Rhomboèdres inverses
(1 1 2 3)	(1 0 1 1)	(0 2 2 1)
? (1 1 2 5)	(5 0 5 8)	(0 1 1 2)
(1 1 2 6)	? (2 0 2 5)	? (0 2 2 7)
(1 1 2 9)	? (5.0.5.14)	? (0 1 1 5)
(1.1.2.12)	(1 0 1 4)	(0.2.2.13)
(1.1.2.15)	(1 0 1 7)	(0 1 1 8)
	(1.0.1.10)	(0.1.1.14)
	(1.0.1.13)	? (0.1.1.17)
	(1.0.1.16)	

La figure 1056 représente ce type; elle semble être le portrait de la combinaison N° 5; cependant, là aussi, il y a malheureusement des divergences entre la figure et la liste des combinaisons.

Mais les 32 combinaisons signalées par Palache et Warren dans la parasite de Quincy ne sont pas épuisées encore. Nous avons vu que dix d'entre elles appartiennent au mode sénnaire (synchysite d'Oftedal), quatorze autres au mode rhomboédrique (synchysite de Flink); il en reste huit portant les numéros 3, 5, 13, 15, 19, 20, 21 et 32, qui ne rentrent pas dans les deux premières rubriques. Elles possèdent des formes dont souvent la totalité leur est spéciale. Aucune des formes caractéristiques des deux premières modifications ne leur appartient, sauf quelques rares cas: une face  $m$  (5.5.10.12) dans la combinaison 5, deux faces  $T$  (5051) dans la combinaison 19 qui possède aussi 2 faces  $i$  (1123). La combinaison 15 est la seule qui semble présenter nettement un mélange de formes de la modification  $\beta$  avec celle de la modification  $\gamma$ , qu'il me reste à caractériser.

Les formes les plus communes de ce troisième mode sont: (notations P. et W.):  $V$  (6061),  $\sigma$  (0331),  $h$  (3032).

Cette liste est suggestive, car on voit immédiatement qu'en triplant le paramètre de P. et W., ces trois formes prennent les notations régulièrement rhomboédriques suivantes, si on change leurs signes: (0221), (1011), (0112). L'opération par laquelle on obtient la simplification ci-dessus fournit pour ce mode  $\gamma$  le rapport d'axes  $c/a = 5,8089$ . Ceci est déroutant, car on s'attendrait à trouver, pour le 3° mode, le paramètre moyen de 6,83 déterminé radiographiquement par Oftedal et correspondant (avec une certaine tolérance) au double du paramètre Des Cloizeaux, Vrba et Césaro.

C'est d'autant plus curieux que les formes de ces trois auteurs semblent fort bien établies, et que si celles de Flink sont en grande majorité différentes, lui aussi a rencontré dans ses cristaux des formes se rapportant au paramètre  $c/a = 6,73$ .



Mais on peut observer ceci: bien que certains des cristaux du 3° type de Quincy paraissent rhomboédriques, et que P. et W. aient rencontré  $h$  (3032) dans 7 de ces cristaux sans jamais y trouver l'inverse (0332), se fait ne se confirme pas pour les deux autres formes typiques. En effet, les combinaisons 15 et 32 comportent une face (0334) et une face (3034) notée dans un cas (10.0.10.3) par P. et W. La combinaison 32 a de plus une face de (0664), qui est l'inverse du «rhomboèdre» normal (6064). Comme toutes les autres formes ne s'y trouvent que très sporadiquement, je crois que, pour ce type, le caractère rhomboédrique n'est pas indiscutable.

Il importe de rappeler que Césàro décrit un cristal de Muso à faciès rhomboédrique, mais dont les formes ont les mêmes notations que les isoscéloèdres sénaires de Des Cloizeaux. En rapprochant ce fait des observations de P. et W., on devra, à mon sens, admettre une mériédrie pseudorhomboédrique d'une substance de réseau sénaire, telle qu'on en connaît un cas indiscutable dans la lāngbanite. S'il en est ainsi, les choses s'arrangent au mieux, car en tournant les cristaux de 30° autour de l'axe  $c$ , ce qui permute les isoscéloèdres  $a^*$  en  $b^*$ , les trois formes constantes du type deviennent tout simplement (2241) (1124) (1122) de la notation Des Cloizeaux—Vrba-Césàro, les deux dernières étant les formes les plus communes de la parisite de Muso. Pour les mettre d'accord avec le paramètre calculé radiographiquement par Oftedal, il suffit de doubler l'axe  $c$  des trois auteurs précités. Ceci fait aussitôt apparaître la notation très simple de (1015) pour la forme à notation compliquée de P. et W., dont les caractéristiques (11.11.22.27) sont inexplicables dans l'hypothèse américaine et qui est caractéristique du mode. Par contre, pour être impartial, il faut reconnaître que la forme (7078) de P. et W. prend la notation peu plausible de (7.7.14.24). Enfin, le paramètre très grand donne à tout le complexe des pyramides faisant avec la base un angle qui varie de 31° à 34°, et dont j'ai montré l'insécurité, des notations de faces vicinales, ce qui explique précisément que leurs incidences sont si peu constantes.

Voici le résultat de ces longs développements, pour le «type Muso»:

Parisite $\gamma$ , sénaire: $c/a = 6.730$		
Isoscéloèdres $a^*$ )	Isoscéloèdres $b^*$ )	Pyramide dihexagonale
(10 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 1)	(1 1 $\bar{2}$ 6)
(10 $\bar{1}$ 2)	(11 $\bar{2}$ 2)	(1 1 $\bar{2}$ 8)
(10 $\bar{1}$ 3)	(11 $\bar{2}$ 3)	(1.1.2.12) ? (21 $\bar{3}$ 3)
(10 $\bar{1}$ 4)	(11 $\bar{2}$ 4)	(1.1. $\bar{2}$ .16)
(10 $\bar{1}$ 5)		+ vicinales
	? (7.7.14.24)	

On avouera qu'il est suggestif de voir, là encore, les zones se développer, si l'on considère leurs formes importantes, exactement suivant le schéma de la série primaire simple, comme dans les deux autres modes de la parisite et comme dans tous les corps cristallins, lorsque leurs rapports d'axes sont légitimes.

Il semble difficile, devant les faits exposés plus haut, de se refuser à admettre, pour la parisite *sensu vasto*, le phénomène de polytypie que le carborundum et la coquimbite mettent hors de doute. La liste de formes de P. et W., tellement incohérente dans la forme que les conditions si particulières de la parisite de Quincy ont très naturellement incité les savants américains à lui donner, se clarifie de façon remarquable, mais cela implique l'abandon du paramètre  $c/a = 1,936$ , que le souci de donner une notation possible à toutes les formes leur a fait adopter. Ils ne pouvaient pas avoir l'idée de dédoubler en 3 «espèces» ce qui, pour tous les autres caractères, leur paraissaient bien constituer un seul minéral. L'analyse radiographique ne pouvait encore, à ce moment, leur prouver que le paramètre choisi ne s'adaptait pas aux faits.

Il reste à trouver, par la radiographie, la parisite avec  $c/a = 10,094$ , les deux autres étant déjà reconnues. A propos de cette analyse radiographique, revenons au phénomène curieux de la constance, dans les clichés Laue parallèles à l'axe, du caractère holoèdre sénair, même pour les cristaux évidemment rhomboédriques, comme ceux de la parisite  $\beta$ . Si nous rapprochons ce fait de celui de la non-apparition, dans les expériences d'Oftedal, du type  $\alpha$  à  $c/a = 10,094$ , nous sommes amenés à nous demander si l'explication ne se trouverait pas dans le mode même de l'association syntaxique.

Pour la coquimbite et le carborundum, la syntaxie semble se faire uniquement par empilement parallèle à la base de rondelles appartenant successivement à l'une des deux ou trois modifications. Mais même dans ces cas, rien absolument ne s'oppose à ce que la syntaxie se produise aussi par enveloppement concentrique, le centre du complexe syntaxique appartenant à un mode, la périphérie à un autre, entièrement ou partiellement. Remarquons que les gros cristaux de «synchysite», d'après les observations de Flink, Quercigh et Aminoff, semblent avoir des caractères physiques différents au centre et à la périphérie. Comme ce sont certainement des cristaux assez gros qui ont servi à l'établissement des clichés Laue, il suffirait d'admettre que, si leur périphérie appartient dans certains cas à la parisite  $\beta$  rhomboédrique, leur centre est constitué par la parisite  $\alpha$  ou  $\gamma$ , sénair, ce qui expliquerait de la façon la plus na-



turelle que la symétrie Laue se révèle toujours hexagonale. Mais je rappelle que ce phénomène peut aussi s'expliquer par l'empilement de rondelles en position de mâcles, empilement qui n'a été indiscutablement constaté qu'à Narsarsuk, mais que le facies des autres cristaux rend infiniment probable dans les autres localités.

Il importe aussi de ne pas oublier, lorsqu'on considère l'attribution de telle ou telle forme de P. et W. à l'un ou l'autre des différents modes, que les cristaux apparemment simples peuvent très bien être des groupements syntaxiques, de sorte que l'apparition d'une forme choquante s'expliquerait de la façon la plus naturelle par son appartenance à un autre mode. On se souvient que c'est ce fait qui a induit Linck en erreur dans le cas de la coquimbite. Le même phénomène est non seulement possible dans la parisite de Quincy, mais il est plus que probable comme le prouve l'exemple de celle du Groenland, et c'est sans doute ce qui explique que presque tous les cristaux de P. et W. se terminent par une calotte de rhomboèdres ou de pyramides inclinés de  $30^\circ$  à  $33^\circ$  envers la base, rapportés à 5 formes différentes, de notations plus improbables l'une que l'autre. La très grande conscience des savants américains n'a pu suffire à débrouiller ce complexe, ce qui tient à la qualité très médiocre de toutes les faces en question. Comme, dans n'importe quelle hypothèse, ces formes ont des notations compliquées dues à la grandeur des rapports  $c/a$  dont le plus petit est 4,4, il n'est actuellement pas possible de dire avec certitude auquel des trois modes connus ces formes appartiennent effectivement. Les essais d'attribution auxquels je me suis arrêté dans ce travail ne constituent qu'une première approximation. Cette incertitude d'attribution de formes, d'inclinaisons apparemment variables et de notations rappelant celles des «vicinales», n'infirme d'ailleurs en rien, à mon avis, la validité de mes conclusions, qui font apparaître dans la parisite un troisième cas de syntaxie absolument comparable à ceux de la coquimbite et du carborundum, qui sont au-dessus de toute contestation.

J'ai naturellement recherché les cas de polytypie où la syntaxie pourrait encore être invoquée et j'en ai trouvé plusieurs, sans qu'il puisse cependant être question d'en prouver un seul. Il est pourtant bien remarquable que l'hésitation entre la symétrie ternaire et la symétrie sénaire soit possible dans une série de cas, et que plusieurs minéraux aient vu changer leur attribution à l'un ou l'autre de ces deux «systèmes». D'ailleurs, ceux-ci sont reliés entre eux, par le phénomène nouveau de la syntaxie, de façon si intime qu'il apparaît impossible de les séparer organiquement. Il est de ce fait illogique d'être obligé, en passant d'un mode à l'autre,

d'employer deux systèmes de notations sans aucune relation entre eux, comme l'usage en a prévalu. Je compte montrer dans une autre note que le rétablissement de la notation Bravais s'impose pour les corps rhomboédriques, en tenant compte toutefois des particularités du réseau, de façon à permettre de reconnaître, du premier coup, si les notations à 4 caractéristiques s'entendent pour un corps sénair ou ternaire.

Un premier cas à examiner est celui de la nickeline. On sait que les cristaux, d'ailleurs fort rares, de ce minéral, se présentent généralement sous forme de pyramides à 6 plans. D'abord considérés comme sénaires par Breithaupt avec  $c/a = 0,8194$ , puis comme rhomboédriques par Dürrfeld avec  $c/a = 0,9462$ , puis de nouveau comme sénaires par Goldschmidt et Schroeder, avec  $c/a = 1,378$ ; leur dernier avatar, dans l'étude de W. Faber, semble de nouveau les faire ranger dans le système rhomboédrique, avec hémimorphie. Possédant d'assez bons cristaux de Mansfeld, j'ai fait une série de mesures qui m'amènent à confirmer le dernier rapport d'axes, celui de W. Faber:  $1,393$ , qui demande pour  $(10\bar{1}1)$   $(01\bar{1}1)$   $25^\circ 10'$  (mesuré par moi:  $25^\circ 7'$ ,  $25^\circ 9'$ ,  $25^\circ 9'$ ) et pour  $(10\bar{1}1)$   $(0001)$   $58^\circ 13'$  (mesuré H. U.  $58^\circ 4'$  à  $58^\circ 19'$ , meilleures mesures;  $57^\circ 46'$  à  $59^\circ 8'$ , toutes mesures). Mes cristaux sont plus compliqués que ceux de Faber, mais moins que ceux de Goldschmidt. Parmi les formes de ce dernier, j'ai retrouvé:  $(10\bar{1}0)$   $(0001)$   $(10\bar{1}2)$   $(10\bar{1}1)$   $(20\bar{2}1)$   $(50\bar{5}2)$ , et j'en pourrais ajouter quelques autres:  $(70\bar{7}3)$ ,  $(50\bar{5}3)$  ou  $(70\bar{7}4)$ ,  $(80\bar{8}7)$ ,  $(50\bar{5}4)$ ,  $(70\bar{7}5)$  etc., sans qu'aucune puisse être considérée comme certaine. Si les cristaux ne sont pas rhomboédriques, il semble bien par contre être hémimorphes, sans qu'il me soit du reste possible de l'affirmer péremptoirement. Ce qui me paraît le plus curieux, c'est que la pyramide entre  $(10\bar{1}1)$   $(20\bar{2}1)$ , qui devrait être  $(30\bar{3}2)$ , forme constatée par Goldschmidt et Schroeder, est toujours remplacée dans mes cristaux par une forme plus compliquée, donnant un angle, avec la base, variant de  $68^\circ 45'$  à  $70^\circ 52'$ , tandis que  $(30\bar{3}2)$  réclame  $67^\circ 33'$ . La qualité des mesures n'est malheureusement jamais telle qu'on puisse déterminer avec certitude une des formes accessoires. Je crois qu'il existe une série  $(70\bar{7}2)$   $(70\bar{7}3)$   $(70\bar{7}4)$   $(70\bar{7}5)$ , mais il peut aussi exister une série  $(50\bar{5}2)$ ,  $(50\bar{5}3)$ ,  $(50\bar{5}4)$ . Chose curieuse, les deux formes de Breithaupt, confirmées par Des Cloizeaux, prennent avec le rapport d'axes de Faber les notations  $(7.0.\bar{7}.12)$  et  $(5.0.\bar{5}.12)$ .

D'autre part, je ne peux pas confirmer le caractère rhomboédrique des cristaux mesurés par Dürrfeld, qui existent encore dans la collection de Strasbourg. Je retrouve bien ses formes, mais si les pyramides sont en effet développées irrégulièrement, chacune peut exister dans deux sextants adjacents du même pointement; ce ne sont donc pas des rhom-



boèdres. Il est vrai que par contre je puis entièrement confirmer le prisme de Dürrfeld: (7180), qui présente les meilleures faces des cristaux. Or (7180), par sa notation, ressortit au système rhomboédrique, où il est un des trois prismes ditrigonaux les plus communs, tandis qu'il est improbable dans le système sénéaire.

Si le seul cliché Laue connu donne une symétrie sénéaire, W. Faber se voit amené à admettre cependant la symétrie rhomboédrique par la considération des figures de corrosion et des stries sur les faces des isoscéloèdres. Il admet la possibilité d'une macle expliquant la sénarité du diagramme Laue, et un polymorphisme par suite des résultats d'études métallographiques. Comme moi, il croit à l'antihémiédrie du minéral.

Tous ces faits, en partie contradictoires, ne suffisent évidemment pas pour ranger la nickeline parmi les corps susceptibles de syntaxie; mais je ne puis m'empêcher d'en admettre la présomption. Le facies souvent hémimorphe des cristaux, les stries horizontales et les angles rentrants qu'ils présentent aux environs du prisme, l'hésitation apparente entre les symétries ternaire et sénéaire, l'existence probable d'une série de formes accessoires en mauvais accord avec la série principale, tout cela me rend la nickeline très suspecte. Il est regrettable que ces cristaux ne permettent jamais d'obtenir des mesures inattaquables.

Pour le sulfure de cadmium, je crois que la question ne se pose pas, et qu'il n'existe qu'une greenockite, sénéaire hémimorphe. En tous cas, la liste des formes de ce minéral exactement mesurable ne permet pas une séparation en deux ou plusieurs séries, malgré l'existence de quelques formes de notation bizarre.

La lāngbanite est un minéral bien curieux sous tous les rapports. C'est un cas très net de symétrie foncièrement sénéaire avec mériédrie pseudo-rhomboédrique. Mais aucune particularité de sa cristallographie ne permet d'admettre un mélange de deux modifications, l'une sénéaire, l'autre ternaire. Tout bien pesé, je crois qu'il faut adopter, pour la lāngbanite, l'orientation et le rapport d'axe de Goldschmidt, et qu'il ne peut être question de polytypie dans ce cas.

Pour l'iodargyrite, les choses ne sont pas aussi simples. Sans vouloir accuser de polytypie l'iodure d'argent, je crois intéressant de rappeler que, dans deux localités au moins, ses cristaux sont nettement rhomboédriques; que là où ils sont sénaires antihémièdres, il y a de très grandes divergences dans la liste des formes d'un gisement à l'autre, et que l'antihémiédrie elle-même est souvent la marque de l'assemblage syntaxique. La liste des formes est très anormale; dans les cristaux de San-Francisco (Chanarcillo) le paramètre  $c$  demanderait à être triplé comme aussi à

Tonopah pour une partie des formes. Au contraire, à Dernbach, Chanarcillo (Des Cloizeaux), Broken Hill et dans les cristaux artificiels de Zepharovich, ce paramètre gagnerait à être doublé. On retrouve donc le rapport 3:2, qui apparaît plusieurs fois dans les cas certains de polytypie. Sans doute, on n'a pas figuré jusqu'ici de groupements demandant à être expliqués par l'hypothèse syntaxique; mais tout ce qui précède montre du moins qu'un soupçon est permis, ou un espoir.

Un cas sur lequel je voudrais attirer l'attention est celui du corindon. L'alumine est polytype, car on sait qu'il existe au moins deux modifications de  $Al_2O_3$ , dont une rhomboédrique:  $\alpha$ , une autre sénnaire:  $\beta$ . Jusqu'ici, le mode  $\beta$  n'a été déterminé que dans les cristaux artificiels, mais rien absolument ne s'oppose à ce qu'il finisse par se trouver à l'état naturel. Les  $c/a$  de ces deux modifications sont, pour  $\alpha = 2,726$ , pour  $\beta = 4,02$ . Pour retrouver le rapport exact 2:3 entre ces deux paramètres, il suffirait d'allonger celui du corindon  $\beta$  de 4,02 à 4,09, ce qui est peu de chose et se vérifiera peut-être par des mesures plus précises. En tous cas, je crois qu'il serait intéressant d'examiner au sujet de l'existence du mode  $\beta$  de nombreux cristaux de corindon naturel, car je suis persuadé qu'on finira par l'y trouver. Ce qui me rend possible cette sorte de prédiction, c'est une observation que j'ai faite autrefois<sup>1)</sup> sur les cristaux d'Ambodilaingo, à Madagascar. Ces cristaux, très nets, ont pour ainsi dire tous un caractère des plus curieux, que j'avais décrit dès l'époque, sans arriver à en trouver l'explication: ils ont vers leur centre une «ceinture», visible soit sous la forme d'une très fine ligne gravée en creux, soit sous celle d'une gouttière plus large et plus nette constituée par des faces d'isoscéloèdres se raccordant à angles rentrants. Dans les deux cas, réunis par des transitions, tout se passe comme s'il existait une macle suivant  $a^1$  (0001) ou plutôt une très fine lamelle de macle, puisque le cristal continue à montrer une symétrie rhomboédrique, avec des rhomboèdres  $p$  alternant régulièrement. L'exemple de la coquimbite et de la parisite me fait interpréter comme syntaxiques les cristaux de corindon qui présentent une alternance répétée de rondelles à angles rentrants et qui ne sont pas des mâcles, puisque les plans de séparation  $p$  (1011), traversent le cristal de part en part, sans égard à ces alternances ni à la «ceinture».

Il y a, il est vrai, des objections graves. D'abord précisément l'existence de ce plan de séparation, qui devrait prendre la notation (2023) en passant d'une rondelle  $\alpha$  dans une  $\beta$ , ce qui n'est pas satisfaisant à l'esprit. De plus, il n'y a que de faibles indications dans la liste des formes du corindon d'une série d'isoscéloèdres en rapport avec le  $c/a$  du mode

1) Bull. Soc. franç. Minéral. 39 (1916) 11.



$\beta = 4,09$ . On ne voit vraiment que (3361) de la notation usuelle ( $c/a = 1,363$ ) forme très rare, qui devient (1121) de la série  $\beta$ . Il est vrai que la forme très commune (14.14.28.3) dont la notation  $\alpha$  est (7.7.14.3) et l'angle avec la base  $85^\circ 30'$ , peut fort bien s'interpréter comme étant (3361) du mode  $\beta$  qui réclame  $85^\circ 20'$ .

Dans l'état actuel des choses, il ne peut donc pas être question, pour le corindon, d'une certitude dans le sens de la syntaxie, comme dans le cas de la parisite. Mais je suis persuadé qu'en étudiant dans le sens indiqué aussi bien des cristaux naturels à «ceinture» que des cristaux artificiels, on trouverait bel et bien des groupements des deux modes  $\alpha$  et  $\beta$  très comparables certainement, dans le cas de cristaux artificiels, aux groupements syntaxiques de carborundum, mis hors de doute par les travaux de Baumhauer, et parfaitement corroborés par mes propres observations sur la coquimbite.

Tout récemment, une nouvelle substance polytype s'est ajoutée aux précédentes: le carbure d'aluminium  $Al_4C_3$ . La structure de ce corps vient d'être étudiée par M. v. Stackelberg<sup>1</sup>), qui a pu isoler un mode  $\alpha$ , rhomboédrique, avec un  $c/a = 7,50$ , et un mode  $\beta$ , sénaire, avec un paramètre vertical très probablement double. Il serait bien intéressant de rechercher, parmi les cristaux de cette substance artificielle, s'il n'y existe pas de groupements syntaxiques.

Enfin, il me faut signaler le cas de la palmiérite, au sujet de laquelle Zambonini (*loc. cit.*) a précisément créé le terme de polytypie, en se référant au très remarquable mémoire de Baumhauer sur le carborundum. Zambonini donne à la palmiérite *sensu vasto* le paramètre  $c/a = 3,761$  et décrit les deux modes comme rhomboédriques. Si l'on admet avec lui que l'unique cristal de Le Novelle est bien de la palmiérite, la polytypie semble en effet probable, car le rhomboèdre (1013) que présente ce cristal à l'exclusion de tous autres est incompatible avec le régime rhomboédrique et avec le reste des formes enregistrées, dont le signe est du reste sujet à caution. Le paramètre de ce mode  $\alpha$  (Le Novelle) serait alors trois fois plus petit que celui du mode  $\beta$  (cratère du Vésuve), la forme (1013) prenant les indices (1011).

Mais il ne me paraît pas du tout certain que le cristal de Le Novelle ne soit pas de la glaserite, dont il a le facies et les formes, et dont l'association avec la palmiérite est constante.

On voit donc que ce cas, pour lequel le terme de polytypie a été créé, est justement assez douteux. D'ailleurs, comme les deux «modes» ne proviennent pas du même gisement, il ne saurait être ici question de syntaxie.

1) Fortschr. Min. 18 (1933) 35.

# On the Theory of Super-Lattice Structures in Alloys.

By

William Hume-Rothery and Herbert M. Powell in Oxford.

(With 14 figures.)

## I. Introduction.

It is now well known that in many metallic systems alloys which at high temperatures consist of random substitutional solid solutions undergo atomic re-arrangement on slow cooling or on annealing at a low temperature. This re-arrangement results in the different kinds of atoms taking up regular positions in the crystal lattice so that, whilst if the distinction between the atoms be ignored, the structure remains that of the parent solid solution, the actual structure is one in which the different positions have to be distinguished. This kind of structure is commonly called a superlattice, and the same name is sometimes used in cases where the regular distribution of the two kinds of atoms results in a small change in the symmetry of the structure. Thus the equiatomic copper-gold alloy dealt with later (page 32) when quenched from high temperatures possesses the face-centred cubic structure with random atomic distribution. On annealing at low temperatures the atoms re-arrange themselves so as to form the structure shown in Figure 1, but owing to the different atomic diameters, the structure is no longer face-centred cubic, but may be described as face-centred tetragonal with an axial ratio very nearly equal to unity. In this case we can no longer say that if the distinction between the parent atoms be ignored, the structure is that of the parent solid solution, but the change in symmetry is so slight that the transformation is properly regarded as an example of superlattice formation.

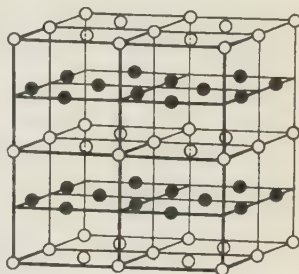


Fig. 1.

This atomic re-arrangement is accompanied by a change in the physical and mechanical properties of the alloy, and the results so far obtained suggest that two distinct types of superlattice exist. In the first type the specific electrical conductivity rises to a maximum at the simple atomic ratio at which complete re-arrangement has taken place, and the properties of the alloy resemble those of a pure metal. In the

copper-gold alloys, for example, the  $Cu_3Au$  superlattice has an electrical conductivity which increases markedly at low temperatures<sup>1)</sup>, like that of a pure metal, whilst according to Dehlinger<sup>2)</sup> the alloy with the  $CuAu$  superlattice is soft and ductile like a pure metal, although a specimen in which the transformation has only partly taken place is hard and brittle. The magnetic properties of the  $Cu_3Au$  and  $CuAu$  alloys with the superlattice structure are also normal in that they are diamagnetic like the parent metals<sup>3)</sup>. In other cases, however, the electrical conductivity does not increase markedly at low temperatures, and the alloy behaves much more like a random solid solution as regards the effect of temperature on the electrical resistance. Examples of these are the  $Cu_3Pd$  and  $Cu_3Pt$  superlattices examined by Seeman<sup>4)</sup>. In the copper-palladium system according to the recent work of Taylor<sup>5)</sup> there are further differences as regards the electrical properties, since some of the maxima on the conductivity curves do not occur at the exact compositions  $Cu_3Pd$  and  $Cu_3Pt$ . The magnetic properties are also abnormal since the alloys are diamagnetic<sup>6)</sup> in spite of the paramagnetic nature of palladium and platinum. The crystal structure

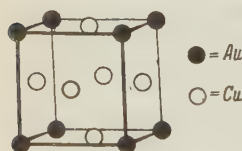


Fig. 2.

of the  $Cu_3Pd$  and  $Cu_3Pt$  superlattices are the same as that of  $Cu_3Au$  (Figure 2) and the structure of the  $CuPt$  alloy has the symmetry characteristics of a superlattice (see page 25). But with the equiatomic copper-palladium alloy the change is much more drastic, and the alloy after slow cooling has a caesium chloride type of structure, and is body-centred cubic if the difference between the atoms is ignored. An atomic re-arrangement of this kind is not to be regarded as an example of superlattice formation, since the type of structure is completely changed, and the properties are abnormal.

These differences have been explained by Dehlinger<sup>7, 8)</sup> according to whom some of the structures with abnormal properties are formed by an interaction between either the palladium or the platinum

1) Seeman, Z. Physik **62** (1930) 824.

2) Dehlinger, Z. Physik **64** (1930) 359.

3) Seeman, Z. Metallkde **24** (1932) 299.

4) Seeman, Z. Physik **62** (1930) 824.

5) Taylor, J. Inst. Metals **54** (1934) 255.

6) Seeman, Z. Metallkde **24** (1932) 299.

7) Dehlinger, Z. Elektrochem. **38** (1932) 148.

8) Dehlinger, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 45.



atom and the electrons in the outermost shell of the copper ion, as distinct from the conductivity or free electrons. Dehlinger regards the magnetic properties as indicating that the palladium and platinum atoms are univalent in the pure metals so that their structures might be written  $Pt(17)(1)$ , and  $Pd(17)(1)$  where the numbers refer to the electrons in the outermost shell of the ion, and the conductivity electrons respectively. He regards the simple solid solution as formed by univalent atoms of copper with univalent atoms of platinum or palladium, but points out that the group of (17) electrons tends to complete the full group of (18), and that the means to do this is provided by the readiness of the copper atom to lose a second electron as shown by the existence of the divalent cupric salts, in contrast to silver which usually only forms univalent salts, and gold which forms univalent and trivalent, but not divalent salts. The cupric ion  $Cu(17)^{2+}$  in the metal will also tend to complete the full group of 18, and the picture presented by Dehlinger is that in the  $CuPd$  alloy each pair of atoms provides in addition to the two free valency electrons, a third electron oscillating between the  $Cu(17)^{2+}$  and  $Pd(17)^+$  atomic cores. He regards this as providing 3 valency electrons to 2 atoms, and so accounts for the fact that the  $CuPd$  alloy crystallises in the body centred cubic structure, since it is well known that in many alloy systems a body-centred cubic structure occurs at this electron concentration. Although supported by the magnetic and optical properties of metals, this hypothesis is not yet conclusively established, and may be criticised as straining the electron concentration principle a little too far, since the body centred cubic structure undoubtedly occurs at other electron concentrations (e.g., the alkali metals). But if the idea of interaction between the atomic cores be accepted, it will be seen from what follows later in this paper that in some cases the core interaction tends to produce the same structure as that of a normal superlattice, whilst in other cases it leads to a different structure.

We may therefore define a *normal metallic superlattice* as a structure in which the different kinds of atoms occupy regular positions in a pattern which, if the distinction between the atoms be ignored, is identical with, or a very slightly distorted modification of, the parent random solid solution, and which at a certain composition has the electrical and other properties of a pure metal. We may then use the term *interaction superlattice* to describe those cases in which the alloys have abnormal properties, although retaining the structural characteristics of a superlattice (e.g.  $Cu_3Pt$ ), and the term *interaction structure*

for examples such as the equiatomic copper-palladium alloy where the change is more drastic. It is highly probable that the three types merge into one another, and that the third type closely resembles what are usually called intermetallic compounds, or "electron compounds", a name suggested by Bernal<sup>1)</sup> for compounds obeying the valency rules according to which particular structures tend to occur in alloys with the same ratio of valency electrons to atoms.

## II. The $Fe_3Al$ and $FeAl$ Super-Lattices.

The most complete investigation of superlattice formation is that of Bradley and Jay<sup>2)</sup> who studied the solid solution of aluminium in iron in great detail. In this case the solvent metal iron crystallises in the body centred cubic structure, and the results are best understood by reference to Figure 3 where eight of the body centred cubes are united to form a larger unit in which four kinds of atomic positions are distinguished, and represented by the symbols  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $d$ , each of these positions being exactly equivalent. The  $a$  and  $c$  atoms thus form the corners of small cubes at the centres of which are the  $b$  and  $d$  atoms, or alternatively the  $b$  and  $d$  atoms may be regarded as forming the corners of small cubes at the centres of which are the  $a$  and  $c$  atoms.

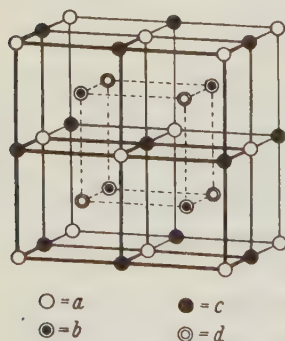
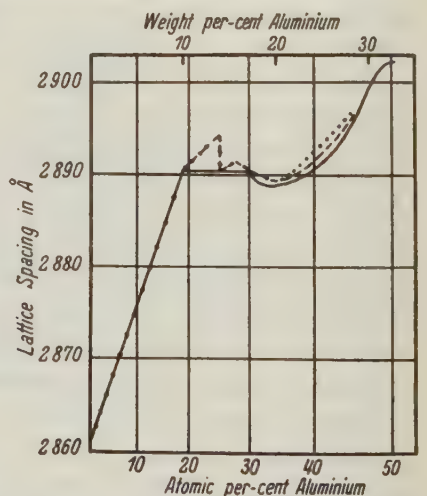


Fig. 3.

In alloys containing from 0 to 18.5 atomic per cent of



————— Annealed alloys.  
 - - - - - Alloys quenched from 600° C.  
 ..... Alloys quenched from 700° C.

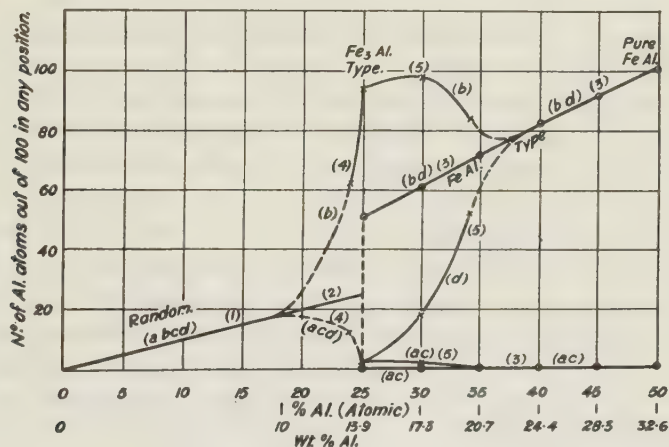
Fig. 4.

1) Bernal, Chemical Society Annual Reports, 1933, p. 391.

2) Bradley and Jay, Proc. Roy. Soc. London (A) 136 (1932) 240; J. Iron Steel Inst. 125 (1932) 339.

aluminium the two kinds of atoms are arranged at random upon a common lattice whether the alloys are quenched from a fairly high temperature ( $600^{\circ}$  or  $700^{\circ}$  C) or slowly cooled. Over this range of composition the lattice spacing increases regularly as shown in Figure 4.

From 18 to 25 atomic per cent of aluminium the atomic distribution is still random for the quenched alloys. In the slowly cooled alloys the aluminium atoms begin to segregate into the  $b$  positions, until at 25 atomic per cent aluminium, corresponding to the composition  $Fe_3Al$ , there is an almost perfect<sup>1)</sup> re-arrangement with the aluminium atoms occupying the  $b$  positions, and the iron atoms the  $a$ ,  $c$ , and  $d$  positions, so that the



Between 18 atomic % Al and 40 atomic % Al the straight lines refer to quenched alloys only and the curved lines to annealed alloys only. In the other parts of the diagram the data refers to both quenched and annealed alloys.

Fig. 5. Distribution of aluminium atoms between four position  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  of Fig. 3.

centres of alternate small cubes are occupied by aluminium atoms. This may be shown by the distribution diagram of Figure 5, due to Bradley and Jay, in which the composition of the alloys is plotted against the number of aluminium atoms out of every 100 atoms in each position. In the random distribution each position contains equal numbers of aluminium atoms, and the distribution curves for the four positions coincide. When the aluminium atoms begin to segregate into the  $b$  position the curve for this position rises, and that for the  $a$ ,  $c$ , and

1) The actual intensity measurements of Bradley and Jay indicated that 23 out of 25 aluminium atoms occupied  $b$  positions, and only 2 were distributed between the  $a$ ,  $c$ , and  $d$  positions. The difference between these figures, and a perfect re-arrangement (corresponding to 25 out of 25) is probably due to insufficiently slow cooling of the specimens, or to a very small experimental error.



*d* positions falls until at the composition  $Fe_3Al$  the *b* curve approaches the 100, whilst the *a*, *c*, and *d* curve is almost zero.

Over this range as shown in Figure 4, the lattice spacing remains constant for the annealed and slowly cooled alloys, whilst for the quenched alloys the curve changes direction at 18.5 atomic per cent aluminium, and then falls sharply after 25 atomic per cent.

Between 25 and 50 atomic per cent aluminium, the number of aluminium atoms in the *a* and *c* positions gradually approaches zero, in the annealed alloys, whilst for the quenched alloys the value for the *a* and *c* positions is zero in this range. The quenching temperatures ( $600^\circ$  and  $700^\circ C$ ) are however rather low compared with the melting point of iron, and a purely random arrangement may exist at higher temperatures. In the quenched alloys examined by Bradley and Jay the *b* and *d* positions were equally occupied by aluminium atoms so that the distribution curves coincided as shown in Figure 5. But with the slowly cooled alloys the results were especially interesting and indicated that from 25 to 30 atomic per cent aluminium almost all of the *b* positions remain occupied by aluminium atoms, the additional aluminium atom going into the *d* positions. Over this range the lattice spacing is approximately constant; the exact values show a slight minimum between 32 and 34 atomic per cent of aluminium, but the decrease is of the same order as that caused by the varying amounts of impurity in the alloys. On the other hand between 30 and 40 atomic per cent of aluminium the *b* and *d* positions tend to become more equally occupied, so that with increasing aluminium content the aluminium atoms appear to leave the *b* positions to fill the *d* positions until at about 37.5 atomic per cent the two positions are equally occupied, and the two distribution curves coincide, and join the line given by the alloys quenched from  $600^\circ$  and  $700^\circ C$ . Over this range of composition the lattice spacing increases, the exact values depending on the heat treatment.

On increasing the aluminium content further, the aluminium atoms enter the *b* and *d* positions until at the equiatomic composition all the *b* and *d* positions are occupied by aluminium atoms, and the *a* and *c* positions by atoms of iron, giving a structure similar to that of caesium chloride.

These results have been discussed by W. L. Bragg<sup>1</sup>) who pointed out that the experiments of Bradley and Jay indicated that under conditions of ideal equilibrium the aluminium atoms tend in the first place to avoid being nearest neighbours by segregating into cube centres, leaving the corners for iron ( $FeAl$  structure), and further to avoid being

1) Nature **131** (1933) 752.

in cubes which are side by side ( $Fe_3Al$  structure). A slight increase in potential energy was thus assumed when aluminium atoms were at the centres of contiguous cubes, and a larger increase when two were at the corner and centre of the same cube. The present authors reached somewhat similar ideas independently, and these are developed in greater detail in the present paper.

In a later paper W. L. Bragg and E. J. Williams<sup>1)</sup> have discussed the thermodynamics of the formation of superlattices, and the relation of this work to that of the present paper is dealt with later (page 40).

### III.

In the present paper we propose to deal first with solid solutions in which the atomic diameter of the solute is greater than that of the solvent so that the formation of the solid solution is accompanied by an expansion of the lattice. In such a case we assume that the introduction of the relatively large atom strains the lattice in its immediate vicinity, and that the most stable ideal structure produced by long annealing at a low temperature is the one in which the strain is distributed as uniformly as possible throughout the lattice. In any given crystal structure each atom has definite numbers of neighbours at fixed distances. Thus in the body-centred cubic structure each atom has the following sets of neighbours:

8 at a distance	$a\sqrt{3}/2$	$= 0.866 a$	where $a$ is the side
6 » » »	$a$	$= a$	of the unit cell.
12 » » »	$a\sqrt{2}$	$= 1.414 a$	
24 » » »	$a\sqrt{11}/2$	$= 1.658 a$	
8 » » »	$a\sqrt{3}$	$= 1.732 a$	

and so on.

For convenience we propose to call these different sets of neighbours *zones* of neighbouring atoms, and to number them outwards so that in the above example the set of neighbouring atoms at a distance  $a$  constitutes the second zone of atoms.

In any substitutional solid solution of given composition, it will be impossible to arrange the solute atoms without some of them being closer than a particular zone. Thus in the body-centred cubic structure we can arrange one solute atom out of four so that no solute atoms are closer than  $a\sqrt{2}$ , and if we start from any one solute atom, the first two

1) Proc. Roy. Soc. London (A) **145** (1934) 699.

zones are unoccupied by solute atoms whilst the third zone is so occupied. In such a case, if a superlattice is formed with the solute atoms at a distance  $a\sqrt{2}$ , we refer to it as a superlattice of the third zone. In Table I we show the maximum proportion of the solute atoms  $B$  which can be inserted into the body-centred cubic structure  $A$  without bringing the atoms closer than the different zone numbers.

Table I.

Zone Number	Nearest Approach $B$ to $B$	Maximum Proportion $B/A$	Percentage Composition of $B$
1	$a\sqrt{3}/2$ (0.866 $a$ )	1/0	100
2	$a$ ( $a$ )	1/1	50
3	$a\sqrt{2}$ (1.414 $a$ )	1/3	25
4	$a\sqrt{11}/2$ (1.658 $a$ )	1/8	11.1
5	$a\sqrt{3}$ (1.732 $a$ )	1/7	12.5
6	$2a$ (2.0 $a$ )	1/15	6.25
7	$a\sqrt{5}$ (2.236 $a$ )	1/19	5.0

From a general consideration of the data on superlattices we now suggest the following hypotheses:

1. The formation of a normal metallic superlattice takes place in such a way that the solute atoms occupy the highest zone possible relative to one another.

2. When compared with a purely random arrangement, the relative stability of a superlattice decreases rapidly as its zone number increases.

3. Other things being equal, the tendency for a solid solution to form a superlattice becomes greater with increasing difference between the atomic diameters of the solvent and solute atoms.

4. When the proportion of the solute element  $B$  is increased beyond the value corresponding to a particular zone number  $n$ , two cases have to be considered. In the first case the change can take place continuously by retaining the structure of zone number  $n$ , and adding the additional atoms to the zone ( $n - 1$ ). As shown later the passage from the third to the second zone of the superlattices of the body-centred cubic structure is an example of this kind. Here the maximum amount of solute  $B$  in a third zone superlattice with solute atoms at a distance  $a\sqrt{2}$  is 25 atomic per cent, and we may retain this structure whilst adding additional atoms to the second zone at a distance  $a$ . In such a case the precise conditions for stability must naturally include the strain produced by



each atom at all points in the lattice, but we assume that with the solute atoms in the first two or three zones, the difference between successive zones is so great that we may to a first approximation consider only the solute atoms in the lowest zone number, and we suggest that where alternative arrangements are possible the most stable structure is that for which the solute atoms as a whole have the fewest solute neighbours in the lowest zone. In the second case the passage from one zone to another cannot take place continuously by adding further atoms to the structure with the higher zone number. An example of this kind is the passage from the fifth or fourth zone structures of the body-centred cube to the third zone, and this is considered later. In this case the theory is less certain, but on examination suggests that there are critical compositions at which a passage from one type of structure to another may be expected.

#### IV.

We may now illustrate these principles by considering first the ideal structures at which complete atomic re-arrangement takes place, and secondly the changes in the intermediate iron-aluminium alloys previously described.

##### A. The Iron-Aluminium $Fe_3Al$ and $FeAl$ Super-Lattices.

In the  $Fe_3Al$  alloy with the superlattice structure the aluminium atoms occupy the  $b$  positions so that the closest distance between two aluminium atoms is  $a/\sqrt{2}$ , and the structure is a third zone superlattice, and it is impossible to substitute one atom in four so that the closest distance of approach is greater than this. The  $FeAl$  superlattice with the caesium chloride structure is a second zone superlattice with the distance between two aluminium atoms equal to  $a$ , and there is again no way of fitting equal numbers of atoms on to a body-centred cubic lattice so that the closest distance of approach is greater than this. The  $Fe_3Al$  third zone superlattice is destroyed by heating to  $600^\circ$ , but the  $FeAl$  structure is stable at much higher temperatures. This cannot be regarded as an absolute confirmation of our hypothesis No. 2, because the  $FeAl$  structure is sometimes regarded as an electron compound based on the  $3/2$  electron/atom ratio in which the aluminium atom contributes three electrons, and the iron atom none, and in this case the structure would not be that of a normal superlattice.

### B. The Copper-Gold Super-Lattices.

The unit cell for the  $Cu_3Au$  superlattice is shown in Figure 2, and is derived from the simple face-centred cube by distinguishing between the atoms at the corners which are of gold, and those which are at the centres of the faces which are of copper. The structure is thus a second zone superlattice, the distance between two of the larger gold atoms being  $a$ , and there is no way by which one atom out of four can be substituted in the face-centred cubic lattice so that the distance between two solute atoms is greater than this.

The unit cell of the  $CuAu$  superlattice is shown in Figure 1, and is a first zone superlattice derived from the face centred cube by arranging the atoms so that the layers parallel to one set of cube faces are occupied alternately by copper and gold atoms, and then very slightly compressing the cube so that the structure becomes face centred tetragonal with an axial ratio nearly equal to unity.

In the face centred cubic structure each atom has twelve close neighbours at a distance  $a\sqrt{2}/2$  so that if we distinguish between the two kinds of atoms, the possible combinations for like and unlike neighbours are: —

$$(6,6), (8,4), \text{ and } (4,8),$$

since the conditions that the alloy shall contain equal numbers of the two kinds of atoms precludes the possibility of the combinations (7,5), (9,3), (10,2) or (11,1) in any simple structure. Since our principle requires the larger gold atoms to have as few gold neighbours as possible, we expect the arrangement in which each gold atom has four neighbours of gold, and it will be seen that this is what is found in the  $CuAu$  alloy which, as we have already stated, has normal electric properties (page 24). On the other hand in the copper-platinum system where the  $CuPt$  alloy has abnormal properties, the structures of the  $CuPt$  interaction superlattices both have arrangements of the (6,6) type although the  $Cu_3Pt$  structure, like that of  $Cu_3Pd$ , is the same as that of the  $Cu_3Au$  superlattice.

It will be noted that since the  $CuAu$  structure is a first zone superlattice, it is one in which, for each gold atom only four out of twelve of the first zone neighbours are atoms of gold. This is in contrast to the structures of the  $Fe_3Al$  and  $FeAl$  superlattices where for any one of the larger aluminium atoms all of the third zone neighbours in  $Fe_3Al$ , and all of the second zone neighbours in  $FeAl$ , are occupied by aluminium atoms. It is therefore not surprising that whilst the superlattice

structure persists to a much higher temperature for  $FeAl$  than for  $Fe_3Al$ , the  $CuAu$  superlattice is stable only to about  $25^\circ$  higher than that of  $Cu_3Au$ <sup>1</sup>). It has however been pointed out to us that whilst it is quite reasonable to conclude that  $FeAl$  is stable to a high temperature the facts would also be accounted for if it decomposed on heating but changed so quickly to the ordered structure on cooling that the random structure could not be retained on quenching.

## V.

We may now consider in further detail what will happen in the iron-aluminium alloys as the aluminium content increases beyond the composition  $Fe_3Al$ . Clearly if our hypothesis be correct the first additional aluminium atoms will go into the  $d$  positions, for the distance between the  $b$  and the  $d$  positions is  $a$ , whilst that between the  $b$  positions and either the  $a$  or  $c$  positions is only  $(a\sqrt{3}/2)$ . Since we are assuming that the superlattice builds up so that the aluminium atoms have on the whole as few neighbours of their own kind as possible, we may imagine this process to go on until each unit cell of Figure 3 contains 5 aluminium atoms as shown in Figure 6.

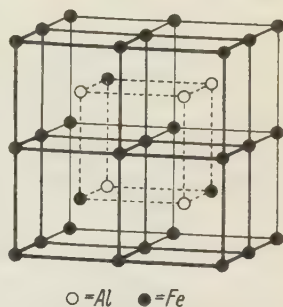


Fig. 6.

When this stage is reached we have to ask ourselves whether a more stable arrangement could be produced by changing the positions of some of the aluminium atoms. It can be shown that this is not so if we take our criterion of stability to be that the aluminium atoms as a whole have the minimum number of neighbours at a distance  $a$ . It will be seen that in Figure 6 we have simply added one aluminium atom to the  $Fe_3Al$  structure of Figure 3, and have thus retained the four aluminium atoms arranged tetrahedrally round the central iron atom. For convenience we may call this characteristic the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross. If we confine our attention to the inner dotted cube of Figures 3 and 6, it will be seen that there are 3 ways in which we can arrange 5 Aluminium atoms at the corners of a cube. These are shown diagram-

1) These temperatures are discussed fully by Houghton and Payne (J. Inst. Metals **46** (1931) 467) who show that the results are very sensitive to the presence of oxygen.



matically in Figure 7, A, B, and C, where the atoms are numbered for convenient reference, numbers 1, 3, 6, 8 being *b* atoms and numbers 2, 4, 5, and 7 *d* atoms.

In Figure A, the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross is retained.

Atom No. 1 has one atom (No. 4) in this unit at a distance  $a$ , but it also has another atom in the next unit at a distance  $a$ , and in general

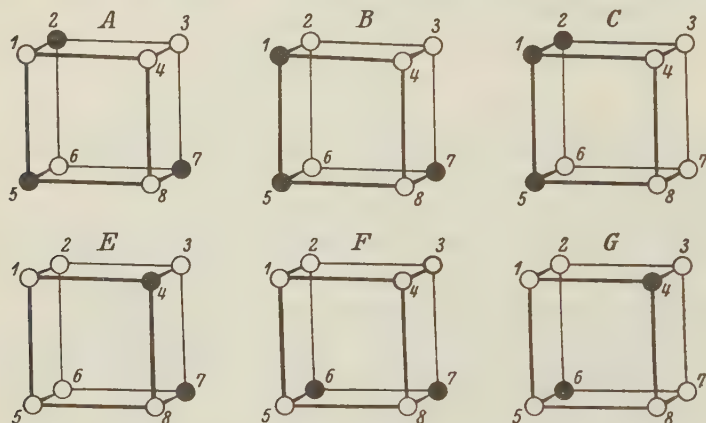


Fig. 7.

if all the units have the same arrangement, any aluminium atom which has  $n$  neighbours at a distance  $a$  in its own unit, has altogether  $2n$  neighbours at this distance. For this particular arrangement we have therefore the following distribution.

Aluminium *b* atoms.

Nos. 1, 3 and 8 have 2 *Al* neighbours at  $a$ .

No. 6 has no *Al* atoms at  $a$ .

Aluminium *d* atoms.

No. 4 has 6 *Al* atoms at  $a$ .

In all, the 5 aluminium atoms have  $(3 \times 2) + (1 \times 6) = 12$  aluminium neighbours at a distance  $a$ .

The second arrangement is of the kind shown in Figure B, and here it will be seen that the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross is not retained. In this case the distribution is as follows:

Aluminium *b* atoms.

No. 3, 4 *Al* neighbours at  $a$ .

Nos. 6, 8, 2 *Al* neighbours at  $a$ .

Aluminium *d* atoms.

Nos. 2, 4, 4 *Al* neighbours at  $a$ .

In all the 5 aluminium atoms have  $(3 \times 4) + (2 \times 2) = 16$  neighbours at a distance  $a$ . This is 4 more than in the arrangement in which the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross is retained, and according to our hypothesis is therefore less stable.

The third arrangement is of the kind shown in Figure *C*, where again the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross is not retained, and here again it will be seen that the aluminium atoms have more aluminium neighbours at a distance  $a$ , and we expect the arrangement to be less stable. The distribution in this case is as follows: —

Aluminium $b$ atoms.				Aluminium $d$ atoms.			
Nos. 3, 8	4 $Al$ neighbours at $a$ .			No. 4	has 4 $Al$ neighbours at $a$ .		
No. 6	2 $Al$	»	» $a$ .	No. 7	» 6 $Al$	»	» $a$ .

The total for the 5  $Al$  atoms is therefore  $(3 \times 4) + (1 \times 2) + (1 \times 6) = 20$ .

The above examples do not include all possible arrangements since they involve the assumption that the aluminium atoms occupy the same positions in each unit. Some of the more complex cases are dealt with in Appendix I, and this examination confirms the conclusion that the arrangements with the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross in the same orientation throughout are those which give the aluminium atoms as a whole the minimum number of aluminium neighbours at a distance  $a$ .

If our hypothesis is correct we therefore expect the addition of aluminium atoms beyond the 25 atomic per cent composition to proceed by substitution in the  $d$  positions so as to retain the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross up to a composition corresponding to 5 aluminium atoms out of 16 in the unit cell of Figure 3, the corresponding atomic composition being 31.25 atomic per cent aluminium.

We may now consider what will happen when we reach the stage where there are 6 aluminium atoms in every 16 of the unit cell of Figure 3 so that there are only two vacant spaces left. In this case there are again three possible arrangements which are shown in Figure 7, *E*, *F*, and *G*, and of these the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross is retained only in the structure shown in Figure *E*. As before we have numbered the atoms from 1 to 8, so that numbers 1, 3, 6, and 8 are  $b$  atoms, and numbers 2, 4, 5, and 7 are  $d$  atoms. An examination of the atomic distribution in this case leads to very interesting conclusions. We may consider first structures in which each unit cell of the type shown in Figure 7, (*E*, *F*, and *G*) has

the same arrangement of aluminium atoms. The total number of aluminium neighbours at a distance  $a$  for the six atoms in unit cells are then as follows: —

Structure of Figure <i>E</i> . 6 <i>Al</i> atoms have 24 <i>Al</i> neighbours at a distance $a$											
»	»	»	<i>F</i> . 6	»	»	»	28	»	»	»	$a$
»	»	»	<i>G</i> . 6	»	»	»	24	»	»	»	$a$

It will be seen that both structures *E* and *G* give the *Al* atoms the same number of *Al* neighbours at a distance  $a$ , and hence if our hypothesis be correct both arrangements should be equally stable. When this stage is reached therefore we no longer expect the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross to be retained throughout the structure.

For completeness we must again examine the more complex cases in which the atoms do not occupy the same positions in the different units, and this is done in the Appendix from which it will be seen the above conclusion is unaltered. At the composition of 6 aluminium atoms out of 16 (i. e. 37.5 atomic per cent aluminium) we therefore no longer expect the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross to persist throughout the alloy since according to our hypothesis it is no more stable than an alternative arrangement.

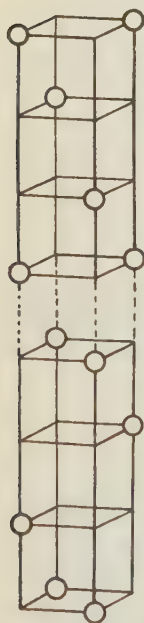


Fig. 8.

We may now consider what will happen when the aluminium content is reduced below 25 atomic per cent. It will be appreciated that the essential characteristic of the  $Fe_3Al$  structure is what we have called the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross, and that this may be formed by the aluminium atoms occupying either the  $a$ ,  $b$ ,  $c$  or  $d$  positions exclusively. But as long as there are four aluminium atoms per unit cell, the tetrahedral cross in any one crystal cannot change over from one position to another without introducing distances of  $a$  or  $a\sqrt{3}/2$ . When, however, there are only three aluminium atoms per unit cell, an interchange from one set of positions is not only possible, but can take place without increasing the average number of aluminium atoms at a distance of  $a\sqrt{2}$  from the aluminium atoms as a whole. Figure 8 shows how changes from the  $b$  to the  $d$  position and vice-versa may occur in one direction. In this case the aluminium atoms in the uppermost unit occupy the  $b$  positions 1, 3, and 6. The fact that the position 8 is not so occupied allows the  $d$  position 4 to be occupied



in the next unit without introducing distances of  $a$ , and so the change from the  $b$  to the  $d$  position can occur, and the figure shows how the reverse process can then take place. In this kind of arrangement some aluminium atoms have ten aluminium neighbours at  $a/\sqrt{2}$ , and others only four, the average number being eight which is the same as the number in the structure shown in Figure 9 if all the atoms in adjacent units occupy the same  $b$  positions<sup>1</sup>). In the same way a change from the  $b$  to the  $a$  or  $c$  positions is possible, and again the average number of aluminium neighbours at  $a/\sqrt{2}$  is eight per atom although in this case some atoms acquire as many as 12 neighbours at  $a/\sqrt{2}$  so that a change of this kind is perhaps not quite so likely from the point of uniformly distributed strain as one from the  $b$  to the  $d$  position.

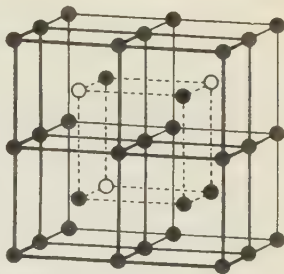


Fig. 9.

It will be seen that changes of the above type depend upon two or more adjacent units having three atoms per unit cell so that the "vacant spaces" in any one position permit the change to take place. On reducing the aluminium content below 25% atomic per cent, such changes will at first be comparatively few. For while it is geometrically possible to imagine a crystal containing very slightly less than 25 atomic per cent of aluminium divided into two blocks in which the aluminium atoms occupied the  $b$  and  $d$  positions respectively, this could only be accomplished by a macroscopic inhomogeneity of composition in which all the units containing only three atoms occupied one plane, and this is clearly improbable. At the composition corresponding to three aluminium atoms per unit cell (18.75 atomic per cent) the possibility of a change from one position to another is much greater, but our examination shows that even here the change cannot take place freely in three dimensions, without introducing distances equal to  $a$ . It is possible for the change from one position to another to occur so as to divide the crystal into small blocks in certain directions, but the fact that there is only one "empty space" per cell then places restrictions on the change taking place in other directions. But as soon as there are only a very few cells containing two atoms these difficulties disappear and a regular interchange

1) It is also the same as the average number in a structure in which three aluminium atoms per unit cell occupy the  $b$  positions but with different places among the  $b$  positions in the different cells.

is possible throughout the crystal without introducing distances equal to  $a$ . We therefore expect the composition 18.75 atomic per cent to be a critical one at which the  $Fe_3Al$  structure will break down.

When we consider the alloys containing between 12.5 and 18.75 atomic per cent aluminium we find that a new phenomenon has to be considered. From the table on page 10 it will be seen that the possible fourth and fifth zone superlattices have compositions 11.1 and 12.5 atomic per cent of solute element, and, since we are assuming that the structure with the the highest possible zone number is formed we shall consider the fifth zone structure only, although the same complications are met with in the case of a fourth zone structure.

On page 33 we dealt with the  $Fe_3Al$  third zone superlattice, and we showed that, as the aluminium content was increased beyond 25 atomic per cent the  $Fe_3Al$  framework could be retained, and the new aluminium atoms substituted so that second zone distances (equal to  $a$ ) between aluminium atoms were introduced. In this case therefore the transition from the third to the second zone was continuous. Figure 10 shows the fifth zone superlattice structure of composition  $Fe_7Al$ , and examination now reveals that with this structure we cannot replace a single atom of iron by one of aluminium without introducing distances of  $a\sqrt{3}/2$  (first zone) or  $a$  (second zone) between two aluminium atoms.

In this case therefore no continuous transition is possible from the fifth to the fourth or third zone, and two alternatives appear to exist.

(a) Immediately the aluminium content exceeds 12.5 atomic per cent the fifth zone structure may be completely destroyed, and replaced by a partially filled third zone structure<sup>1</sup>). In this case the introduction of distances  $a\sqrt{3}/2$  or  $a$  is avoided, but only at the expense of introducing a comparatively large number of distances  $a\sqrt{2}$  between aluminium atoms.

(b) Alternatively the fifth zone  $Fe_7Al$  superlattice structure may be retained, and the first few aluminium atoms may be substituted so as to

<sup>1</sup>) A change to the fourth zone structure will not occur because this structure itself cannot contain more than 11.1 atomic per cent aluminium without introducing distances equal to  $a\sqrt{3}/2$ .

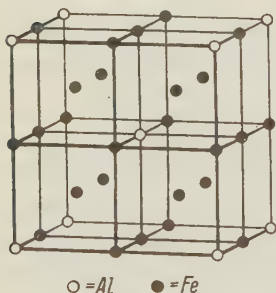


Fig. 10.

introduce distances  $a$  between a few aluminium atoms whilst retaining the fifth zone distances for the remainder.

It seems probable that the first small addition of aluminium will take place according to the process (b) so that the greater part of the structure still has zone number 5 with occasional places where the zone number is 3 and 2. At some stage, depending on the relative strain produced by the different interatomic distances, a change over to the third zone structure will occur, and although we cannot say where this will happen until we know the exact values of the strains, we can easily show that it must take place at or before the composition 18.75 atomic per cent. aluminium corresponding to 3 aluminium atoms per unit cell. For as shown in Fig. 11, it is possible to add up to one aluminium atom<sup>1)</sup> per unit cell to the fifth zone structure without introducing many distances of  $a$  between two aluminium atoms, and while still retaining some units with zone number 5. But as soon as we reach the composition 3 aluminium atoms out of 16 all the units of zone number 5 have been destroyed, and we can be certain that if the change to the third zone structure has not already taken place, it will do so at this composition because nothing is gained by retaining the fifth zone framework beyond this point, particularly since any further increase in the aluminium content introduces a relatively large number of distances  $a$  between aluminium atoms.

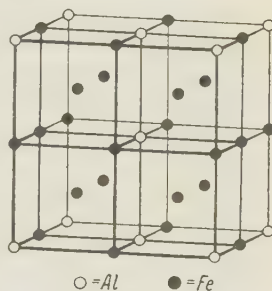


Fig. 11.

## VI.

We may now consider briefly the factors affecting the lattice spacing of the  $Fe_3Al$  structure shown in Fig. 4, and in particular the very remarkable phenomenon of a constant lattice spacing over a range of composition. Bradley and Jay (loc. cit.) suggested that this was due to an electronic change in this range of composition, but whilst this is possible it seems very curious that such an exactly constant lattice spacing should be found, and we suggest tentatively that this may be due to a geometrical characteristic of the body centred cubic structure. The caesium chloride type

<sup>1)</sup> The figure shows one aluminium atom in the upper and one in the lower face of the large unit, but since these are shared between two units, they constitute an addition of only one atom to the unit.



of structure shown by the  $FeAl$  alloy has the property that if the atoms are regarded as of fixed atomic diameters, the structure can be formed by atoms of different sizes, each atom being held in contact with eight neighbours provided that the atomic diameters do not differ by more than 26.8 per cent. If they differ by more than this amount, contact between the larger atoms takes place along the cube edges, and the smaller atoms are loose in spaces which are too large for them, if the concept of a constant atomic diameter is justified.

In the  $Fe_3Al$  structure of Fig. 3 the tetrahedral cross formed by the four relatively large aluminium atoms is of such a nature that all the  $a$  and  $c$  atoms of iron which form the corners of the small cubes are held between four large aluminium atoms, whilst the four  $d$  atoms of iron at the centres of alternate small cubes are loose in spaces which are too large for them. The essential characteristic is therefore that the  $a$  and  $c$  atoms are held in a stable way by attraction to four larger atoms, and we have to consider whether this structure can remain stable if we remove aluminium atoms, and replace them by smaller atoms of iron.

Examination now shows that as long as the partial  $Fe_3Al$  tetrahedral cross is retained, the size of the unit of Fig. 3 might be established and fixed by the presence of three aluminium atoms alone, provided that these

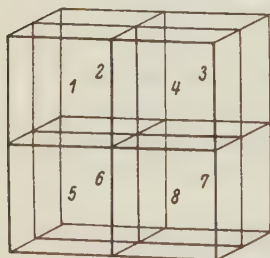


Fig. 12.

were suitably arranged in the adjacent units. This can be seen from Fig. 12 in which we have drawn the eight small cubes without including the atoms, and have numbered the small cubes from 1 to 8. If we place aluminium atoms at the centres of the small cubes numbered 1, 3 and 6, and regard the larger aluminium atoms as establishing the size of these three small cubes, we establish the size of the unit as a whole if the adjacent units have three aluminium atoms in the same position. This is

because if the size of a small cube, say No. 1, in a particular unit is fixed, then those of its edges which are common to adjacent large units are also fixed, and in this way three aluminium atoms per unit cell might enable the lattice spacing to remain the same as when it contained four aluminium atoms.

Provided therefore that the conception of fixed atomic diameter is justified we can understand how it might be possible to remove aluminium atoms from the  $Fe_3Al$  structure, and replace them by smaller atoms of iron without affecting the lattice spacing in the blocks of the crystal in

which the remaining aluminium atoms were suitably arranged, although this would not necessarily apply at the surfaces of interchange from one set of positions to another, which we have considered in the previous Section. In any case with the  $Fe_3Al$  type of structure the size of the unit could not remain fixed below the composition corresponding to 3 aluminium atoms out of 16, since no arrangement of two atoms in the third zone<sup>1)</sup> will establish the size of the unit. Conversely if the same assumption of constant atomic diameter were justified we might be able to substitute aluminium atoms for the  $d$  atoms of iron in the  $Fe_3Al$  structure without affecting the lattice spacing provided that no electronic or interaction changes take place. But if the  $FeAl$  structure is an electron compound based on a  $3/2$  electron/atom ratio, this kind of explanation will break down at some composition between  $Fe_3Al$  and  $FeAl$  and nothing further can be predicted.

It may of course reasonably be argued that the above explanation is based on too crude a conception of a sphere of fixed diameter, but we have thought it justifiable to suggest it tentatively since it accounts both for the constant lattice spacing, and the point at which the sudden break occurs in the curve of Bradley and Jay.

### Discussion.

The theory developed above is of a preliminary nature only since apart from the postulates of Section III it involves the additional assumption that the solute atoms are more or less uniformly distributed among the different units<sup>2)</sup>. Thus for the iron-aluminium alloys containing 5 aluminium atoms out of 16, we have considered the cases where all the unit cells contain 5 aluminium atoms. A complete mathematical solution should of course deal with all possible local variations of composition. But we have thought it justifiable to simplify in this way as a first approximation, since it seems reasonable to suppose that diffusion in the solid would prevent any markedly uneven distribution. It will be seen that the normal superlattice structures are in agreement with our hypotheses which also account for some of the chief characteristics of the iron-aluminium distribution curves of Bradley and Jay, and offer a tentative

---

1) It is just possible that the fifth zone  $Fe_7Al$  structure shown in Fig. 40 might establish the size of the unit for the same reasons, but this is less probable since there would be a much larger number of small cubes tending to collapse.

2) This assumption is to some extent contained in an assumption in Section III that the strain is distributed as uniformly as possible since any local accumulation of solute atoms may be expected to produce uneven strain.

explanation of the constancy of the lattice spacing over a range of composition. Our hypothesis suggests that the composition  $Fe_7Al$  may give rise to an additional superlattice stable only at a much lower temperature than the  $Fe_3Al$  or  $FeAl$  superlattices, and it would be of great interest to see whether prolonged annealing at a low temperature would produce this structure.

In the paper of Bragg and Williams (loc. cit.) the superlattice (ordered) and the disordered structures are regarded as in a state of dynamical equilibrium controlled by two characteristic quantities of energy. The first of these  $V_0$  is the energy required to move an atom from an ordered to a disordered position, and determines the final equilibrium. The second,  $W$ , gives the potential barrier over which the atom has to pass during the change, and controls the velocity with which equilibrium is attained. By assuming that  $V_0$  increased with the degree of order in the alloy it was possible to account for the effect of temperature and rate of heating or cooling upon the transformation from the ordered to the disordered state or vice versa. The effect of variations in composition was not discussed by Bragg and Williams who considered simple cases such as  $Fe_3Al$ , and assumed that the highest possible degree of order was that given by the experimental results. The present paper may be regarded as an attempt to discover the principles which determine the ideal ordered structures existing at low temperatures, and, if substantiated, the complete theory may be obtained by a combination of the two methods.

If the ideas of the present paper are correct it seems probable that the compositions corresponding to the zone numbers will always play an important part in determining the formation of superlattices, and that critical compositions will exist at which one structure changes over to another. We are also led to expect that in the case of superlattices of the higher zone numbers, the breakdown on heating may take place in stages, and not always directly to a state of complete disorder. Thus in the case of the  $Fe_3Al$  third zone structure we shall expect that, on heating, the superlattice will first breakdown to a second zone structure introducing distances between aluminium atoms equal to  $a$ , and that a completely disordered structure involving distances equal to  $a\sqrt{3}/2$  will only be produced at a higher temperature. It is interesting to note that the experiments of Bradley and Jay (Fig. 4) with specimens quenched from moderate temperatures confirm that the first breakdown is essentially to a second zone structure, the completely disordered state not being obtained. Professor Bragg has asked us to say that Dr. Bradley is at present engaged in a detailed study of these alloys with a high temperature x-ray



camera, in the hope of throwing further light on these interesting transformations.

### Acknowledgments.

One of us (W. H.-R.) must acknowledge his thanks to the Council of the Royal Society for election to a Warren Research Fellowship, and also to Professor F. Soddy, F. R. S., for kindly giving laboratory accommodation which has enabled this work to be undertaken.

We must also express our thanks to Professor W. L. Bragg, F. R. S., for valuable criticisms, and for submitting this paper for publication.

The Old Chemistry Department	} The University Museum, Oxford.
The Mineralogical Department	

### Appendix A.

In the previous section we have considered the three ways in which five  $A$  atoms<sup>1)</sup> can be arranged at the corners of a cube, and have shown that if all the units of Figure 7 have the five  $A$  atoms in identical positions, the arrangement with the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross is the one which gives the minimum number of  $a$  distances<sup>2)</sup>. It remains to show that our conclusion is not invalidated if this restriction is removed, and adjacent units have the five atoms in different positions.

We may consider first the addition of one single  $A$  atom to a crystal of the  $Fe_3Al$  type consisting of  $N$  units, each containing 4  $A$  atoms in the tetrahedral cross. Since all the unoccupied corners of the cube are equivalent, it is immaterial where the fifth  $A$  atom is added, and we show this in position 4 (Fig. 7A). If we first neglect the surrounding units, and consider this particular unit alone, it can be seen that the presence of the fifth  $A$  atom has introduced six  $a$  distances, since atom No. 4 has three  $A$  neighbours at a distance  $a$ , whilst atoms No. 1, 3 and 8 each have one. We may say therefore that there are six internal  $a$  distances from the unit itself. If the surrounding units each have four  $A$  atoms arranged with the tetrahedral cross in the same orientation, there are six external  $a$  distances caused by the adjacent units, since atom No. 4 has three  $A$  atoms at a distance  $a$  in the adjacent units, and each of these three atoms is at a distance  $a$  from atom No. 4, and so has one  $a$  distance each. The introduction of one single  $A$  atom into the  $Fe_3Al$  structure has there-

---

1) For brevity an aluminium atom is here called an  $A$  atom.

2) In order to avoid unnecessary repetition we use the term " $a$  distances" for the number of aluminium neighbours at a distance  $a$  from the aluminium atoms as a whole when counted by the methods of section V.

fore created  $6 + 6 = 12$   $a$  distances for the  $(4N + 1)$   $A$  atoms as a whole.

We have already shown that if all the units have the structure of Figure 7A we can add up to one extra  $A$  atom per unit cell without creating more than 12  $a$  distances per added atom. This is because if all the units have an identical arrangement, the additional fifth atoms are kept away from one another, and so do not produce further  $a$  distances by their own interaction. It can readily be seen that this number of 12  $a$  distances per additional  $A$  atom is the minimum possible if the surrounding units have a tetrahedral cross structure. For the faces 1234, 1485, and 4378 of the unit shown contain three  $A$  atoms, and consequently, whatever the orientation of the tetrahedral cross in the adjacent faces, at least  $3 \times 2 = 6$   $a$  distances must be introduced, since at least one atom out of the three must have an  $A$  neighbour at a distance  $a$ .

We may now consider the case where there are five  $A$  atoms per cell, and the tetrahedral cross changes from the  $b$  to the  $d$  position at the two units shown in Figure 13. For the two units the number of internal  $a$  distances is  $2 \times 6 = 12$ . The change in orientation of the tetrahedral

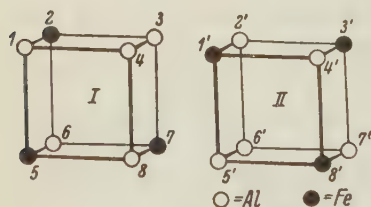


Fig. 13.

cross introduces 4  $a$  distances, since atoms 3, 8, 2<sup>1</sup>, and 5<sup>1</sup> each acquire one  $a$  distance on account of the change in orientation of the tetrahedral cross. There are therefore  $12 + 4 = 16$   $a$  distances for the two units irrespective of the exact positions of the fifth atoms in each. It may at first appear that if we place the fifth atoms at posi-

tions 4 and 6<sup>1</sup>, we can restrict the number of  $a$  distances to 24 for the two units. In this case faces 1234, 1485, 2<sup>1</sup>3<sup>1</sup>7<sup>1</sup>6<sup>1</sup>, and 5<sup>1</sup>6<sup>1</sup>7<sup>1</sup>8<sup>1</sup> each contain 3  $A$  atoms, and so must introduce at least  $4 \times 2 = 8$   $a$  distances, making a total of 24, but the atoms 4 and 6<sup>1</sup> are not at a distance  $a$  from one another, and we have to consider the possibility that a suitable orientation of surrounding units may keep the total at 24  $a$  distances for each two cells. The following proof shows that this is impossible.

There are three conditions which must be fulfilled if the two units shown in Fig. 13 are only to involve 24  $a$  distances.

1. Faces 1234, and 5<sup>1</sup>6<sup>1</sup>7<sup>1</sup>8<sup>1</sup> must be adjacent to faces containing only two atoms if they are not to introduce more than 2  $a$  distances each. This means that the unit above  $I$  must have its fifth atom in the upper

face of the small cube, whilst the unit below *II* must have its fifth atom in the bottom face of the small cube.

2. Faces 5678 and  $1^12^13^14^1$  must also be adjacent to faces containing only two atoms since the total of 24 *a* distances is obtained only on the assumption that these faces introduce no *a* distances. This implies that the unit below *I* must have its fifth atom in the bottom face of the small cube, and the unit above *II* must have its fifth atom in the top face of the small cube.

3. The fifth *A* atoms of the two units illustrated must lie at opposite corners of the two faces at which the 4 *a* distances are introduced by the change in orientation of the tetrahedral cross. This means that they must not lie in the plane of one of the cube faces.

It can now readily be seen that conditions (1) and (2) prevent condition (3) from being satisfied by the adjacent units. For conditions (1) and (2) mean that each of the two units below those illustrated must have their fifth atoms in the bottom faces of the small cubes, and hence in a plane containing a cube face, and similarly the two units above those illustrated must have their fifth atoms in the upper faces. Consequently whilst it is possible to have two units arranged as shown so as to introduce only 24 *a* distances, this can only be accomplished at the expense of introducing more than 24 *a* distances for each two adjacent cells.

This is really sufficient for our purpose of showing that the tetrahedral cross may be expected to persist in one orientation at the composition corresponding to 5 *A* atoms out of 16. It may be added, however, that if the tetrahedral cross persists in the same orientation throughout, the position of the fifth atom in the different units may be varied without affecting the total number of *a* distances in the crystal as a whole although the number of *a* distances for the individual atoms is of course affected.

In the second arrangement shown in Fig. 7B, the number of internal distances is 8. Three of the cube faces contain 3 *A* atoms, and consequently must introduce at least  $3 \times 2 = 6$  further *a* distances whatever the orientation of surrounding units of this type, since no cube face contains less than two *A* atoms. There must therefore be at least  $8 + 6 = 14$  *a* distances per unit cell with this kind of arrangement whatever the orientation of adjacent units, and as this is greater than 12 which is the number given by the  $Fe_3Al$  type of structure of Fig. 7A, this deduction is sufficient.



In the third arrangement shown in Fig. 7C, the number of internal  $a$  distances is 10. Since the face 1256 contains four atoms it must introduce at least two further  $a$  distances from the adjacent face of the next unit, since no cube face contains less than one  $A$  atom. Consequently there must be a minimum of  $10 + 2 = 12$   $a$  distances for this unit whatever the orientation of surrounding units of the same type. The conditions for the minimum of 12  $a$  distances for this particular unit are that faces 1256, 1234, and 1485 are adjacent to faces containing only one  $A$  atom (which for the last two faces must be in particular positions), whilst faces 2376 and 5678 must be adjacent to faces containing not more than two  $A$  atoms in particular positions. Examination shows that if these conditions are satisfied for the one unit, they cannot be satisfied for the adjacent units so that as in the case considered on page 45, the number of  $a$  distances must be greater than 12 per unit.

We do not here attempt a formal proof for the innumerable combinations of the three different arrangements, since these do not affect the conclusion that the structure with the  $Fe_3Al$  tetrahedral cross in the same orientation throughout is that which gives the minimum number of  $a$  distances.

### Appendix B.

In order to apply the same argument to the units containing six  $A$  atoms, we may proceed as follows. Referring to Fig. 7, the number of internal  $a$  distances in these three units is *E*. 12. *F*. 14. *G*. 12.

Examination now shows that all these three types have the common foundation of five atoms shown in Fig. 14. This foundation unit which we may call *X* has no face with less than two  $A$  atoms. We may first consider units of type *E* which contain one face with four  $A$  atoms, four with three  $A$  atoms, and one with only two. If these are surrounded by the foundation unit *X* containing five  $A$  atoms, the number of  $a$  distances introduced is at least

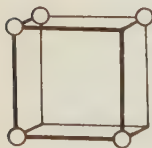


Fig. 14.

$$\begin{array}{rcl}
 4 \text{ for the face containing 4 atoms} & = & 4 \\
 + 2 \text{ for each face containing 3 atoms} & = & 2 \times 4 = 8 \\
 \hline
 \text{Total} & & 12
 \end{array}$$

since the face containing 2  $A$  atoms need not introduce any  $a$  distances. A single unit of type *E* containing six  $A$  atoms, when surrounded by others of its type must therefore introduce at least  $12 + 12 = 24$   $a$  distances, since whatever the orientation of adjacent units, these must contain the foundation unit *X* in which no face has less than 2  $A$  atoms.

We have already shown that when all the units of type *E* have the *A* atoms in the same position, the number of *a* distances is 24 per unit cell, so that this is clearly a minimum value. A similar argument applies to units of type *G* where each face has three *A* atoms, and the minimum number of external *a* distances must again be 12, which together with the 12 internal distances makes the total of 24. It is also easy to show that any attempt to change the orientation of neighbouring cells, or to mix types *E* and *G* results in an increase in the number of *a* distances. For the units of type *F* similar analysis shows that the number of *a* distances must again be at least 24, and if the units all have the atoms in the same position the total number is 28. In this case the effects of changing the orientation of surrounding units are more complex, and are not discussed here since they do not affect our conclusion that the structure of type *E* with the tetrahedral cross is no longer the unique arrangement with the minimum number of *a* distances.

Received April 6<sup>th</sup>, 1935.

---

# The Orientation of the Oxalate Group in Oxalic Acid and some of its Salts.

By

Sterling B. Hendricks in Washington.

(With 5 figures.)

The purpose of the work reported below was to determine the orientation of the oxalate group in a sufficiently large number of oxalates to permit correlation of the optical properties of the crystals with the polarizabilities of the constituent group. It is a matter of structural interest to ascertain possible variance in the geometry of the group, which involves a  $C-C$  single bond, as the surroundings are changed. The configuration of the oxalate radical in  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  has been determined by W. H. Zachariasen<sup>1</sup>).

## Experimental Methods, Lattice Dimensions, and Space Group Determinations.

In general crystals were grown by desiccation or by cooling of aqueous solutions. Crystals of the orthorhombic  $\alpha$  form of  $H_2C_2O_4$  were obtained by cooling fuming  $HNO_3$  solutions of the anhydrous acid while crystals of the monoclinic  $\beta$  form deposited from the same solvent at room temperature. The  $\beta$  form can also be obtained by sublimation of the anhydrous acid and by extraction of the hydrate with boiling benzene.

Lattice dimensions (accurate to  $\pm .10 \text{ \AA}$ ) were determined from layer line photographs about the space group axes and equatorial zone Weissenberg photographs about these axes,  $CuK$  radiation being used throughout. The results are summarized in Table I, the listed values having been adjusted by use of the crystallographic constants where those were known<sup>2</sup>). The crystal class was checked by a piezoelectric test, after the method of Giebe and Scheibe<sup>3</sup>), using crystals crushed to contain fragments up to 1 mm. in size and with an oscillator that could be tuned from 900 to 2800 kilocycles. Densities were determined by the Retgers suspension method.

---

1) Z. Kristallogr. 89 (1934) 442.

2) Groth, P., Chem. Krystallographie III, p. 136. Leipzig 1940.

3) Hettich, A., Z. Physik 65 (1930) 506.



Table I. Lattice Constants of Oxalic Acid and Some Oxalates.

Compound	Point group	Space group	<i>N</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	Density	
								Observed	Calculated
$H_2C_2O_4^1$	$2/m2/m2/m$	<i>Pcab</i>	4	6.46 Å	7.79 Å	6.02 Å		1.900	1.96
$H_2C_2O_4^1$	$2/m$	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>	2	5.30	6.09	5.51	115°30'	1.895	1.85
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	$2/m$	<i>C 2/c</i>	4	9.32	6.17	10.65	110°58'	2.154	2.12
$Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$	$2/m$	<i>C 2/c</i>	4	9.66	6.38	11.20	110°30'	2.763	2.82
$KHC_2O_4$	$2/m$	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>	4	4.32	12.88	10.32	133°29'	2.066	2.03
$RbHC_2O_4$	$2/m$	<i>P 2<sub>1</sub>/c</i>	4	4.30	13.63	10.39	133°15'	2.549	2.60
$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$	$\bar{1}$	<i>P \bar{1}</i>	2	6.52	5.67	6.70	104°48'2)	1.925	1.91

The *F* curves used in the various calculations were derived from experimental data<sup>3)</sup> save that  $F_{Rb}$  was calculated from Thomas' values for Cs.  $F_{H_2O}$  is assumed to be the same as that of oxygen  $O^{2-}$

### Structure Determinations and Interatomic Distances.

$\alpha H_2C_2O_4$ . The oxalate group must have a center of symmetry and therefore has all its oxygen atoms in a plane, with the *H*, *C*, and *O* atoms in the general positions. Systematic determination of the parameters is partially accomplished by considering the intensities of (002), (022), (020), (040), (200) and (400) which require  $\cos 2\pi(2z)$ ,  $\cos 2\pi(2y)$ ,  $\cos 2\pi(2x)$ , and  $\cos 2\pi(4x)$  to have opposite signs for the two sets of oxygen atoms while  $\cos 2\pi(4y)$  must have the same sign. With this limitation the parameters can be found by considering the intensities from the pinacoids, and (*h*00), (*h*40) without reference to the possible configuration of the oxalate group, Table III.

For the parameter values shown in Table II the shape of the oxalate group is closely the same as that found by Zachariasen; with a valence angle  $O-C-O = 127^\circ$ , and distances  $C-O_1 = 1.29$  Å,  $C-O_2 = 1.22$  Å,  $C-C = 1.57$  Å. However a variation of .01 in parameter values would produce large changes in these values and it is perhaps apparent that more exact knowledge must await a Fourier analysis of an appropriate oxalate structure.

Some interatomic distances between oxygen atoms calculated for the parameter values listed in the table are:

1) The two compounds have been examined by Hoffmann, H. and Mark, H., Z. physik. Chem. 111 (1924) 324.

2)  $\alpha = 95^\circ 26'$ ;  $\gamma = 70^\circ 06'$ .

3) Wyckoff, R. W. G., "The Structure of Crystals", New York 1934, p. 400.

$O-O$	$x_2, y_2, z_2$	to	$x_2 + \frac{1}{2}, \bar{y}_2, \bar{z}_2 + \frac{1}{2};$	3.04 Å
$O-O$	$x_1, y_1, z_1$	to	$x_1 + \frac{1}{2}, \bar{y}_1 + \frac{1}{2}, z_1;$	3.06 Å
$O-O$	$x_1, y_1, x_1$	to	$x_2 + \frac{1}{2}, \bar{y}_2, \bar{z}_2 + \frac{1}{2};$	3.13 Å
$O-O$	$x_2, y_2, z_2$	to	$x_1 + \frac{1}{2}, \bar{y}_1 + \frac{1}{2}, z_1;$	3.50 Å
$O-H-O$	$x_1, y_1, z_1$	to	$x_2, y_2 + \frac{1}{2}, \bar{z}_2 + \frac{1}{2};$	2.55 Å
$O-O$	$x_1, y_1, z_1$	to	$x_1, \bar{y}_1 + \frac{1}{2}, z_1 + \frac{1}{2};$	3.04 Å
$O-O$	$x_1, y_1, z_1$	to	$\bar{x}_2, \bar{y}_2 + \frac{1}{2}, z_2 + \frac{1}{2};$	3.10 Å

Table II. Atomic Positions of Some of the Structures.

Compound	Positions	Parameter Values				
$H_2C_2O_4 \cdot \alpha$	$xyz; \bar{x}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$C$	$O_1$	$O_2$	$H$	
	$\bar{x}\bar{y}z; x, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$x$	-.05	-.02	-.13	-.065
	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$	$y$	.06	.22	-.01	.35
	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$z$	.09	.05	.25	.15
$H_2C_2O_4 \cdot \beta$	$xyz; x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$C$	$O_1$	$O_2$	$H$	
	$\bar{x}\bar{y}z; x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$x$	.15	.17	.32	.43
		$y$	-.04	.10	-.13	.12
		$z$	.00	-.17	.20	-.19
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	$xyz; \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$C$	$O_1$	$O_2$	$K$	$H_2O$
	$\bar{x}\bar{y}z; x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$x$	.24	.15	.33	.125
	$\bar{x}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$	$y$	-.32	-.25	-.45	.17
	$x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}$	$z$	.06	.12	.10	.135
$KHC_2O_4$	$xyz; \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$x$	.35	.13	.13	.13
	$\bar{x}\bar{y}z; x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$y$	.069	.185	.155	.285
		$z$	.275	-.135	-.285	-.107
						.313
			$O_3$	$O_4$	$H$	or $H$
		$x$	.13	.13	.13	.13
		$y$	.11	.23	.23	.29
		$z$	-.05	-.37	-.485	-.485

The separation  $O-O$ ,  $x_1y_1z_1$  to  $x_2, y_2 + \frac{1}{2}, \bar{z}_2 + \frac{1}{2} = 2.55$  Å corresponds to a value of 2.55 Å in  $KH_2PO_4$ <sup>1</sup>) and  $NaHCO_3$ <sup>2</sup>) as well as  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ <sup>3</sup>) and is probably associated with a „hydrogen bond“ between two oxygen atoms (Fig. 1). The other distances all exceed 3.0 Å, as they did in  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (Zachariasen, loc. cit.), a distance considerably greater than the minimum  $O-O$  separation between oxygen atoms of separate groups, in ionic compounds such as  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ <sup>4</sup>) (2.85 Å),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ <sup>5</sup>) ( $2.75 \pm 0.2$  Å) and the great number of silicates that have been examined (about 2.70 Å).

1) West, J., Z. Kristallogr. 74 (1930) 306.

2) Zachariasen, W. H., J. chem. Physics 1 (1933) 634.

3) Hendricks, S. B., unpublished data.

4) Ziegler, C. E., Z. Kristallogr. 89 (1934) 456.

5) Beevers, C. A. and Lipson, H., Proc. Roy. Soc. London A 146 (1934) 570.

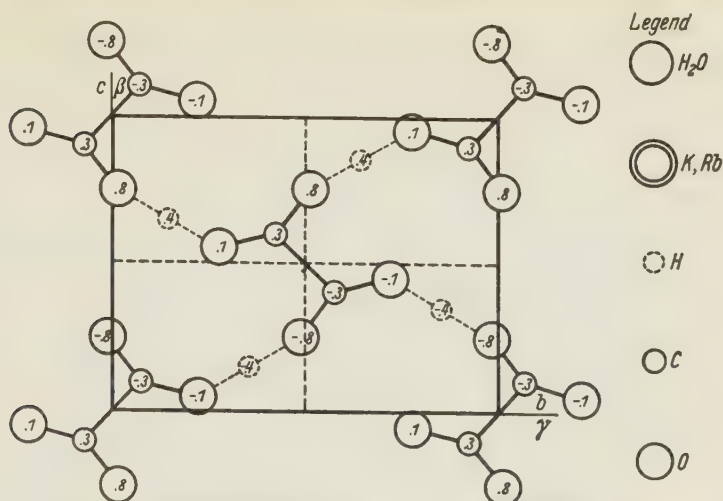


Fig. 1. One half of the unit of structure of  $\alpha H_2C_2O_4$  projected on  $(100)_0$ . The positions of the remaining groups are given by digonal screw axes at  $(100)_0 \frac{1}{4}, 0 \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ . This legend also applies to Figures 2—4.

Table III. Observed Intensities and Calculated  $F/8$  Values for  $\alpha H_2C_2O_4^1$ .

	$h00$	$h20$	$h40$	$h60$	$h80$
$0k0$		5.0 ms	13.8 s	-0.6 vw-w	0.9 a
$1k0$		-1.8 w	0.5 a	0.3 a	0.9 a
$2k0$	17.2 s	-8.0 ms	4.2 mw	-3.3 w	-1.2 mw-w
$3k0$		-3.1 m	-0.3 vw	-1.8 mw-w	
$4k0$	0.5 vvw	-10.0 m-ms	-1.1 vw	-3.9 mw	
$5k0$		-3.0 mw	-0.8 vw	-2.6 m	
$6k0$	3.6 mw	-1.2 a	1.7 mw	0.3 w	
$7k0$		-1.6 w	0.3 a		
$8k0$	2.8 m	0.5 mw			
	$0k0$	$0k2$	$0k4$	$0k6$	$0k8$
$00l$		-0.7 w	6.0 m	-5.1 mw	0.6 a
$01l$		9.3 s	7.5 ms	2.5 w	
$02l$	5.0 ms	-17.0 vs	3.0 w	-3.0 mw	
$03l$		-0.3 a	-2.7 a	-2.9 w	
$04l$	13.8 s	-2.5 w	5.3 mw	-2.6 mw	
$05l$		4.2 mw	2.7 m	0.5 a	
$06l$	-0.6 vw-w	-5.5 mw	3.3 mw	0.9 a	
$07l$		0.0 a	0.1 vw		
$08l$	0.9 a	2.3 m			

1) The following abbreviations are used, vs, very strong; s, strong; ms, medium strong; m, medium; mw, medium weak; w, weak; vw, very weak; vvw, very very weak; a, absent.



$\beta$   $H_2C_2O_4$ . — In this modification too the oxalate group must have a center of symmetry with the  $H$ ,  $C$ , and  $O$  atoms in the general positions. Parameters can be systematically determined without assumptions relative to the configuration of the oxalate group. Intensities for various orders of (100) lead to values of the  $x$  parameters and then use can be made of reflections from ( $h0l$ ) and ( $0kl$ ). From the data used it is not safe to consider  $x_C$  as accurate to more than  $\pm .02$ , which unfortunately leaves a broad region for possible  $C-C$  and  $C-O$  distances. Other parameter values are accurate to  $\pm .01$ . (Table IV.)

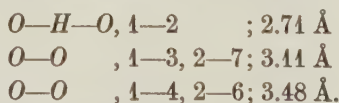
Table IV. Observed Intensities and Calculated  $F$  Values for  $\beta$   $H_2C_2O_4$ .

	0k0	0k1	0k2	0k3	0k4	0k5
00l			-20.0 ms		3.2 mw	8.0 ms-m
01l		32.0 vs	18.0 ms	-12.0 ms-m	-11.0 m	-3.0 vw
02l	20.0 s	46.0 vs	5.8 w	-7.2 m	3.3 m	
03l		2.6 w	16.0 ms	14.0 ms	-9.6 ms-m	
04l	-14.2 m	7.2 m	16.8 m-ms	0.8 w	2.4 mw	
05l		1.4 a	-2.2 vw	9.2 ms-m		
06l	-1.2 vw	-6.4 mw	4.0 m	2.0 a		
07l		2.2 w-mw	-4.0 mw			

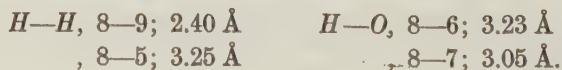
  

	h00	h02	h0 $\bar{2}$	h04	h0 $\bar{4}$	h0 $\bar{6}$
00l						6.2 m
10l	10.8 m	11.0 m	4.8 mw	0.2 a	-1.2 vw	5.6 mw
20l	-30.0 s	21.6 ms	-12.0 m	-7.2 m	13.6 m	-6.6 ms-m
30l	-6.4 w	-5.2 mw-w	-13.6 mw-m	0.2 a	5.0 vw	-5.7 m
40l	-8.0 mw	-3.8 w	13.8 mw-m		-15.2 ms	0.2 a
50l	-0.8 a	1.6 a	4.0 a		-3.4 vw	
60l	8.8 s		-5.0 mw		-3.4 m	

The parameter values listed give the following dimensions for the oxalate group;  $C-C$ , 1.59 Å,  $C-O$ , 1.20 Å,  $C-O$ , 1.30 Å,  $\angle OCO = 134^\circ$ . Some other interatomic distances are (Fig. 2):



If the hydrogen atoms are assumed to be equidistant between two oxygen atoms on the line joining them then some distances are:



All of these values are, of course, subject to inaccuracies in the parameters.

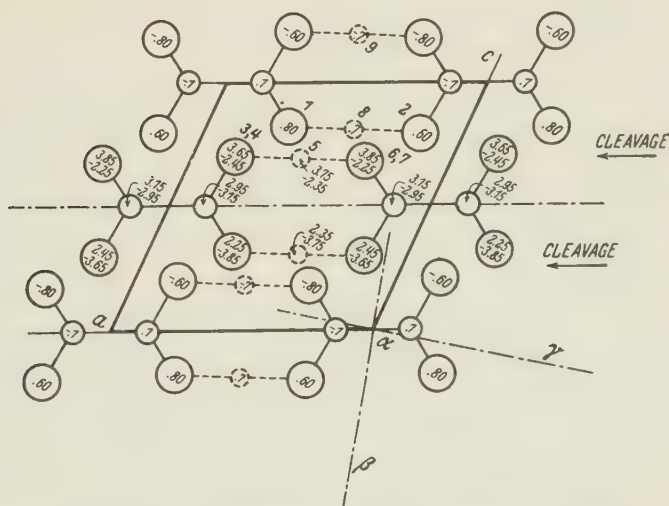


Fig. 2. The structure of  $\beta$   $H_2C_2O_4$  projected on  $(010)_0$ .

$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  and  $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$ . — The predominant scattering of  $Rb$  in the second of these two isomorphous salts permits the ready determination of its parameters; the values being  $x = 1/8$ ,  $y = 3/16$ , and  $z = 1/8$  as shown by data obtained from equatorial zone Weissenberg photographs about the  $b$  axis and  $(110)$ . That the  $K$  salt has similar parameter values is shown by the weak intensity of reflections from  $(h0l)$  with  $(h+l)/4 = \sigma/4$  ( $\sigma$ , an odd integer). With this choice of parameters there is but one set of positions for the oxalate groups that will give reasonable  $K-C$  distances; it is the centers of symmetry  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$ ,  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$ .

In order that the  $K-H_2O$  distance be greater than  $2.5 \text{ \AA}$  the  $H_2O$  groups must be on the two fold axes. Thus irrespective of parameter values each  $H_2O$  group is surrounded tetrahedrally by two  $K$  atoms and at least two oxygen atoms of closest approach. Since the oxalate group has a center of symmetry the oxygen atoms, as before, are coplaner.

Parameter values were determined by systematically considering those positions for the oxygen atoms that are  $1.70 \text{ \AA}$  from the center of the oxalate group and  $2.70 \text{ \AA}$  from the  $K$  atom. Final adjustment was made by casual variation of parameters so as best to correct the lack of agreement between observed and calculated intensities for specific

planes. The final agreement is shown in Table VII, the calculations having been made for  $x_{O_1} = .32$ ,  $y_{O_1} = -.44$ ,  $z_{O_1} = .08$  and the values listed in Table II. The calculated structure factor of  $\bar{3}30$  is particularly sensitive to small changes in parameter values; thus for  $y_{O_1} = -.27$ ,  $y_{H_2O} = -.41$  and  $x_C = .23$ ,  $F(\bar{3}30) = 0.5 \times 8$ .

Table V. Observed Intensities and Calculated  $F/4 Rb$  Values for  $RbHC_2O_4^{2-}$  Considering  $Rb$  Atoms Alone.  $x_{Rb} = 0.35$   $z_{Rb} = .275$ .

	$h02$	$h04$	$h06$	$h08$	$h010$	
00 $\bar{l}$	-.95 vs	.80 mw	.60 w	.30 m	.00 a	
10 $\bar{l}$	.80 ms	-.95 ms	1.00 ms			
20 $\bar{l}$	.00 mw	.30 a				
30 $\bar{l}$	-.80 m					

	$h0\bar{2}$	$h0\bar{4}$	$h0\bar{6}$	$h0\bar{8}$	$h01\bar{0}$	$h01\bar{2}$
10 $\bar{l}$	.30 a	.00 s	-.30 a	.60 a	-.80 a	
20 $\bar{l}$	.60 m	-.80 vs	.95 ms	-1.00 m	.95 m	-.80 ms
30 $\bar{l}$	-1.00 s	.95 m	-.80 mw	.60 mw	-.30 vw	.60 vw
40 $\bar{l}$		-.30 vw	.00 a	.30 vw	-.60 m	.80 ms
50 $\bar{l}$			.80 m-ms	-.95 ms	1.00 s	-.95 vs

Some interatomic distances calculated for these parameter values, which are sufficiently accurate to determine the sign of the structure factors and the approximate orientation of the oxalate group, are given below.

- |                                       |                                      |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| (1) $O_1$ to $K$ ; 1—2; 2.65          | (4) $O_2$ to $K$ ; 5—2; 3.05         |
| (2) ; 1—3; 2.75                       | (5) ; 5—3; 2.85                      |
| (3) ; 1—4; 2.85                       | (6) ; 5—6; 3.05                      |
|                                       | (7) ; 5—7; 2.75                      |
| (8) $H_2O$ to $O_2$ ; 8—5; 3.3 $_0$ Å | (10) $H_2O$ to $K$ ; 8—3; 3.3 $_0$ Å |
| (9) ; 8—9; 3.3 $_0$ Å                 | (11) ; 8—7; 3.3 $_0$ Å.              |

The dimensions of the oxalate group for the listed parameter values are:  $C-C = 1.60$  Å,  $C-O = 1.30$  Å,  $C-O = 1.14$  Å,  $\angle O-C-O = 125^\circ$ . Each  $K$  atom (note fig. 3) is approximately equidistant from five oxygen atoms (1, 2, 3, 5, 7) and at possibly a slightly greater distance ( $< 0.6$  Å) from two more oxygen atoms (4, 6) of oxalate groups. Thus if  $H_2O$  at a  $K-H_2O$  distance of 3.30 Å is considered, the coordination number of  $K$  is 6 or 8. Each  $O_1$  atoms is approximately equidistant from three  $K$  atoms (1, 2, 3) while each  $O_2$  atom is surrounded by two  $K$  atoms (5, 7) and two other  $K$  atoms (4, 6) at a slightly greater distance and a  $H_2O$  molecule at 3.30 Å (9).



As pointed out above the  $H_2O$  molecules are tetrahedrally surrounded by two  $K$  atoms (10, 11) and two  $O$  atoms (8, 9) at a distance of 3.30 Å. For purposes of comparison the surroundings and  $O-H_2O$  distances in some other hydrates are:

$Li_2SO_4 \cdot H_2O^1$ , 1  $Li$  and 2  $O$  (2.96 Å);  
 $CuSO_4 \cdot 5H_2O^2$ , 1  $Cu$  and 2  $O$  ( $2.75 \pm .2$  Å);  
 $BeSO_4 \cdot 4H_2O^3$ , 1  $Be$ , 2  $O$  of  $SO_4$  groups (2.6 Å) and 3  $H_2O$  around  $Be$  (2.75 Å);  
 $NiSO_4 \cdot 6H_2O^4$ , 1  $Ni$ , 2  $O$  of  $SO_4$  groups (2.7 Å) and 4  $H_2O$  around  $Ni$  (2.8 Å). In all of these cases however the separation is from oxygen atoms that pack together at a distance of about 2.70 Å while in the oxalate this packing distance is  $> 3.1$  Å.

$KHC_2O_4$  and  $RbHC_2O_4$ . — The large number of orders of reflection from (0*k*0) and the absence of (040) for both compounds permits the determination of  $y_{Rb}$  (Table VI) while  $x_{Rb}$  and  $z_{Rb}$  follow from an analysis of reflections from (*h*0*l*) particularly (40 $\bar{1}$ ) and (50 $\bar{1}$ ). For high values of  $\sin \theta/\lambda$  the agreement between observed and calculated intensities for (*h*0*l*) is quite good (note Table V) but for (10 $\bar{1}$ ) and (*h*00) the agreement is very poor. This is partially brought about by the rapid

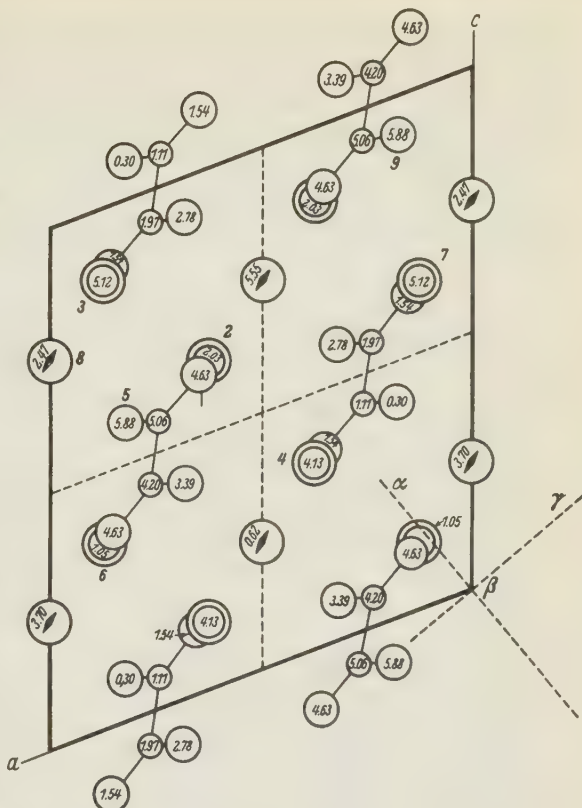


Fig. 3. The structure of  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  and  $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$  projected on (010)<sub>0</sub>.

1) Ziegler, G. E., loc. cit.

2) Beevers, C. A. and Lipson, H., loc. cit.

3) Beevers, C. A. and Lipson, H., Z. Kristallogr. 82 (1932) 297.

4) Beevers, C. A. and Lipson, H., Z. Kristallogr. 83 (1932) 123.

increase of  $F_{Rb}$  relative to  $F \Sigma C_2O_4$  as  $\sin \theta/\lambda$  increases. In these compounds all the atoms are in the general positions and there are no symmetry requirements for the oxalate group. The serious disagreement between observed and calculated intensities for ( $h00$ ) of  $RbHC_2O_4$  neglecting the oxalate group suggests that these groups contribute significantly to all orders. If it is assumed that the plane of the  $C_2O_4$  group is parallel to (100) then satisfactory parameter values can be found for  $x_{Rb}$ ,  $x_{C_2O_4}$ , and  $x_K$ .

Table VI. Observed Intensities and Calculated  $F/4Rb$  Values for  $RbHC_2O_4^{2-}$   $Rb$  Atoms Alone  $x_{Rb} = 0.35$   $y_{Rb} = 0.069$ .

	0k0	1k0	2k0	3k0
$h00^1$ )		-.60 ms	-.30 s	.95 mw
$h10$		-.34 vs	.40 w	-.12 a
$h20$	.64 ms	-.38 m	-.18 a	.61 m
$h30$		-.78 ms-m	.91 ms-m	-.28 a
$h40$	-.15 a	.09 a	-.00 a	-.14 a
$h50$		-.67 ms-m	.79 w	-.25 mw
$h60$	-.86 vs	.51 a	-.27 w	
$h70$		-.04 a	.04 a	
$h80$	-.95 ms	.57 vw		
$h90$		.55 vw-w		
$h10.0$	-.37 m	.21 a		
$h11.0$		.81 m		
$h12.0$	.48 mw	.29 a		
$h13.0$		.48 vw		
$h14.0$	.98 m			
$h15.0$				
$h16.0$	.77 m-mw			

Table VII. Observed Intensities and Calculated  $F/8$  Values for  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ .

	33l	33l	44l	44l	55l	55l
$hk0$	2.2 vw		-.0.2 a		-.1.2 a	
$hk1$	2.4 w	0.4 w	-.0.7 vw	5.5 ms	1.4 vw	5.7 ms
$hk2$	-4.8 ms	3.6 m	-.0.5 a	2.5 m	0.5 a	-2.7 w
$hk3$	3.2 w	3.9 w	-1.2 w	1.2 vw	-5.0 m	0.3 a
$hk4$	-3.5 ms	-3.5 ms	-1.0 a	-1.2 vw	1.5 a	2.0 a
$hk5$	0.0 a	-2.0 vw	2.0 w	-4.7 s	-1.5 a	
$hk6$	5.7 m	0.0 a	1.8 w	0.7 vw		
$hk7$	-2.2 a	2.2 a	0.4 vw	-1.7 mw		
$hk8$	1.4 a	3.7 s				

1) These intensities for  $KHC_2O_4$  are (100) ms, (200) w, (300) a.

Parameters defining the translation of the  $C_2O_4$  groups along the  $b$  and  $c$  axes and the orientation of the groups, three parameters in all, remain to be determined. This can partially be done by consideration of data from  $(0k0)$  of  $KHC_2O_4$  leading to  $y_x$  ( $x$  refers to the center of the  $C_2O_4$  group) = .17 and  $\theta = 65^\circ - 85^\circ$  where  $\theta$  is the angle between the  $C-C$  line of centers and the  $b$  axis. Consideration of  $(0kl)$  further leads to  $z_x = -.21$ . All these parameter values were derived without reference to possible packing save that the geometry of the oxalate group was assumed.

The final agreement, obtained by casual variation of the parameters, between observed intensities and calculated structure factors for  $KHC_2O_4$  is shown in Table VIII. There are some irregularities, notably  $(0.12.0)$ ,  $(0.11.3)$ , and  $(250)$ . The first two of these are corrected if  $y_{O_1}$  and  $y_{O_2}$  are changed by .01. It is thought that the agreement supports the approximate correctness of the structure, but it is not contended that the structure is of high accuracy. In any case the orientation of the  $C_2O_4$  group  $\theta = 75^\circ$  is quite accurate as can best be shown by considering the intensities of  $(0kl)$ .

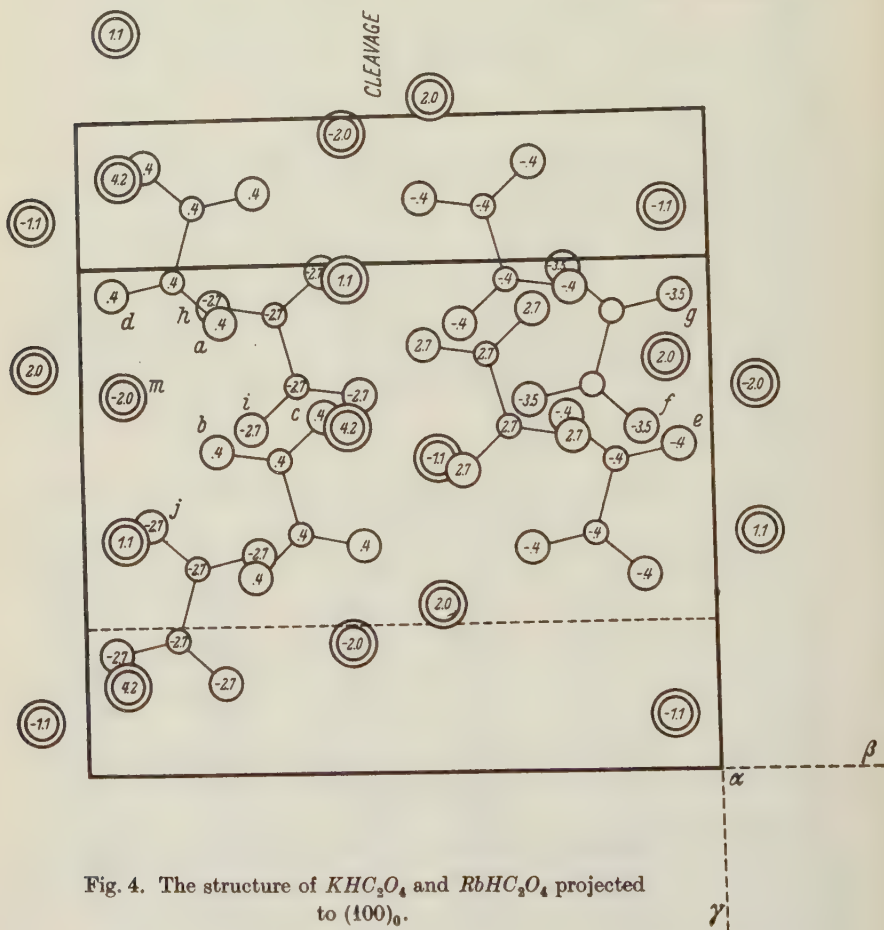
Table VIII. Observed Intensities and Calculated  $F/4$  Values for Some Planes of  $KHC_2O_4$ .

	0k0	0k1	0k3	0k5	1k0	2k0
00l		0.0 a	0.0 a	0.0 a	16.1 ms	-2.1 w
01l		-2.0 a	14.0 ms	-7.0 mw	-22.1 s	11.2 m
02l	-1.0 vw	2.0 a	10.1 m	-3.0 w	-11.4 m	-1.4 w
03l		-1.2 vw	-1.2 a	-3.0 a	-8.4 mw	-6.3 m
04l	0.5 a	-7.1 m	9.7 ms	-1.9 vw	3.5 a	0.0 a
05l		-7.7 w	-2.8 vw	1.2 a	-11.2 ms	-1.0 mw
06l	-23.0 vs	-2.5 w	1.5 a	-1.7 w	-0.9 a	1.4 a
07l		8.2 m	-6.0 m	1.3 a	0.6 vw	0.7 a
08l	-9.0 ms	4.8 w	0.0 a		2.1 vw	1.5 a
09l		-0.3 vvw	-2.0 vw		2.5 vw	-3.0 mw
0.10l	-2.3 mw	3.6 mw	-2.9 m		1.3 vw	0.0 a
0.11l		4.5 m	2.0 a		3.2 mw	
0.12l	0.5 m	2.0 w	-1.0 a		0.0 a	

If the hydrogen ion is equidistant between oxygen atoms  $a$  and  $b$  (Fig. 4) the  $O-H-O$  distance is  $2.60 \text{ \AA}$  as expected but the distance to  $K$  at  $m$  is but  $3.12 \text{ \AA}$ , which might be satisfactory in view of the low  $H-H$  distance in  $\beta H_2C_2O_4$ . In this and in the following position an oxalate group would have the two hydrogen ions on the same side. The alternative position given in the structure table would place  $H$  equi-



distant from three oxygen atoms and would increase the distance to *K* at *m* to about 3.70 Å. It moreover would lead to greater similarity in the surroundings of the various oxygen atoms. The structure is not known with sufficient accuracy really to permit the point being settled.



Some interatomic distances calculated for the parameter values listed in Table II are:

*K—O*

<i>m — a</i> : 3.45	<i>m — e</i> : 2.55	<i>m — h</i> : 2.70
<i>b</i> : 3.25	<i>f</i> : 2.85	<i>i</i> : 2.80
<i>d</i> : 3.15	<i>g</i> : 2.85	<i>j</i> : 2.80



$a-b: 2.60$	$b-i: 3.20$
$c: 2.85$	$a-h: 3.10$

It is thus seen that each potassium atom is surrounded by six oxygen atoms of closest approach and three others at a somewhat greater distance.

$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ . — Difficulties in the analysis of this structure proved unsurmountable, in a reasonable time, in the absence of quantitative data. Information on it is included here, however, since it is of great importance for the optical work and in the hope that some future analyst might determine its structure.

The triclinic pinacoidal unit of structure contains two  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ , the atoms of which must be either in the general positions or the centers of symmetry. If the oxalate groups are plane and crystallographically equivalent then their planes repeated about centers of symmetry are parallel. The crystal thus should have a maximum birefringence for oxalates and possibly a perfect cleavage parallel to the planes of the group with  $\alpha$ , the direction of minimum polarization, normal to this cleavage plane. This indeed is the case. (110) (crystallographic indices) being the cleavage plane with  $\alpha$  approximately normal to it. For the sake of convenience the axes are transformed, making this plane (100), and the various indices used below are for these transformed axes.

Absence of 1<sup>st</sup> and 3<sup>rd</sup> order reflections from ( $h00$ ) with an intense 2<sup>nd</sup> and 4<sup>th</sup> order requires the  $Na$  and  $H_2O$  groups either to be approximately in the plane of the oxalate group or interleaved with them at  $\frac{1}{4}a$  and  $\frac{3}{4}a$ , the oxalate groups themselves being separated by  $\frac{1}{2}a$  giving a minimum separation of  $\frac{1}{2}d_{(100)} = 3.00 \text{ \AA}$  between oxygen atoms of separate groups. Since four is the maximum coordination number that a positive group could have in the plane of the oxalate groups it is probable that the  $Na$  atoms are at symmetry centers. This arrangement and the location of the  $H_2O$  groups in the plane of the  $C_2O_4$  groups is supported by the high intensity of (400) compared to (200) and (600). The details of the structure remaining to be decided are: (1) the parameters,  $y_x z_x$ , of the  $C_2O_4$  centers, and the orientations of the  $C_2O_4$  groups relative to a crystallographic direction which can be defined by a single angle, (2) the choice of symmetry centers for the  $Na$  atoms, and (3) the  $y$  and  $z$  parameters of the  $H_2O$  molecules.

That the planes of the  $C_2O_4$  groups are not exactly parallel to (100) is shown by the departure of  $\alpha$  from the normal to that plane, by the

presence of (500)  $vvw$ , and by the unequal structure factors for ( $h_a k_a 0$ ) and ( $h_a \bar{k}_a 0$ ) with ( $h_a + k_a$ ) odd.

Data from  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$  are listed in Tables X and XI. In this instance a table, IX, is included to show the nature of the agreement between the X-ray and optical goniometer measurements.

Table IX. Crystallographic Constants of  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ .

	Goniometer		Adjusted values
	Weissenberg	Optical	
$a$	6.50		6.52
$b$	5.69		5.67
$c$	6.73		6.70
$\gamma^*$	108° 50'	109° 10'	
$\beta^*$	76° 18'	76° 12'	
$\alpha^*$	89° 30'	89° 30'	
$\alpha$		95° 26'	95° 26'
$\beta$		104° 48'	104° 48'
$\gamma$		70° 06'	70° 06'
$a/b$	1.143	0.5747	1.1494
$a/c$	1.183	0.5902	1.1804

Table X. Weissenberg Photographic Data from  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $b$  axis, Equatorial Zone.

	00 $l$	10 $l$	20 $l$	30 $l$	40 $l$	50 $l$	60 $l$
$h01$	mw	m-mw	a	vw	a	a	
$h02$	m	w	m-mw	a	w		
$h03$	mw	vw	mw	a	w		
$h04$	a	mw-w	a	a	a		
$h05$	a	vw	a	a			
$h06$	w	w					

	00 $l$	10 $l$	20 $l$	30 $l$	40 $l$	50 $l$	60 $l$
$h0\bar{1}$	mw	mw	mw	a	mw	a	vw
$h0\bar{2}$	m	ms	w	mw	vw	vw	w
$h0\bar{3}$	mw	mw	w	a	vw		
$h0\bar{4}$	a	m	a	w	vw		
$h0\bar{5}$	a	a	a	a			
$h0\bar{6}$	w	vw	w				



Table XI. Weissenberg Photographic Data from  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $c$  axis, Equatorial Zone.

	0k0	1k0	2k0	3k0	4k0	5k0	6k0
$h00$		a	vs	a	m	vw	w
$h10$	m	ms	vw	ms	a	m	a
$h20$	ms	vw	m	mw	vw	a	vw
$h30$	a	m	mw	m	vw	a	a
$h40$	a	mw	a	mw	a	a	vw
$h50$	mw	a	mw	mw-w	a	mw	
$h60$	a	a	a	w	a		

---

	0 $\bar{k}$ 0	1 $\bar{k}$ 0	2 $\bar{k}$ 0	3 $\bar{k}$ 0	4 $\bar{k}$ 0	5 $\bar{k}$ 0	6 $\bar{k}$ 0
$h\bar{1}0$	m	a	m	mw	vw	w	a
$h\bar{2}0$	ms	w	ms	vw	mw	a	a
$h\bar{3}0$	a	a	w	a	vw		
$h\bar{4}0$	a	a	a	a			
$h\bar{5}0$	mw	a	w	a			
$h\bar{6}0$	a	a					

## General Discussion.

The configuration of the oxalate group is invariant, within the limits of error, in  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $H_2C_2O_4$   $\alpha$  and  $\beta$ ,  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ , and  $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$  the structures of which were derived independently of assumptions about the geometry of the group. This invariance is further supported by the structure of  $KHC_2O_4$ ,  $RbHC_2O_4$ , and the partial analysis of  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$  that were based on assumptions concerning the shape of the group.

The structures of  $\alpha$  and  $\beta$   $H_2C_2O_4$  are of interest in that they afford perhaps the first examples, in complete structures, of the  $H$  bond between carboxyl groups. In these compounds the angles,  $O-C$  to  $O-H-O$  are:  $\alpha$   $H_2C_2O_4$   $130^\circ$ ,  $135^\circ$ ;  $\beta$   $H_2C_2O_4$   $115^\circ$ ,  $115^\circ$ ; while in  $KHC_2O_4$  the angles are  $130^\circ$ ,  $100^\circ$  for the  $H$  midway between two oxygens. That the hydrogen atom usually associates with a single  $H_2O$  molecule is shown by Zachariassen's (loc. cit.) structure for  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  and by the formulas of many hydrous oxalates<sup>1</sup>), e. g.  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $RbHC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $NH_4HC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $SrH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , and  $BaH_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

The compounds afford excellent examples of the relationship of cleavage to structure. In  $\beta$   $H_2C_2O_4$  the electrostatic binding is along

1) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie (4. Auflage) Berlin 1920, p. 512 et seq.

the  $x$  axis only and planes can be passed parallel to (010) and (001) without cutting athwart oxalate groups. This results in two perfect cleavages at right angles that cause crystals to crush to lath-like aggregates. In  $\alpha$   $H_2C_2O_4$  a plane parallel to (100) cuts neither  $C_2O_4$  groups nor  $O-H-O$  bonds, again giving rise to perfect cleavage.  $KHC_2O_4$ ,  $RbHC_2O_4$ , and  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$  all have perfect cleavage approximately parallel to the planes of the oxalate groups that are parallel to one another, the splitting being across  $M-O$  binding. In  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  and  $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$  the groups are so oriented that every direction is blocked off from possible cleavage.

### Refractive Indices.

The refractive indices of the various compounds described above and of some additional oxalates were determined by the immersion method using  $Na_D$  illumination with a petrographic microscope. A Federow universal stage was used to obtain the optic orientation and the

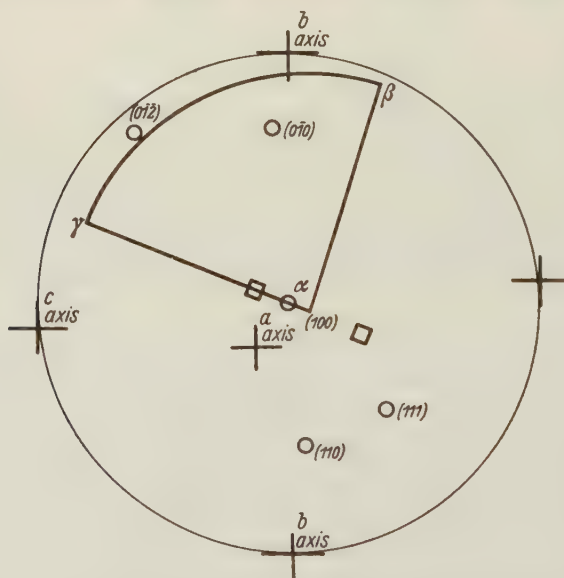


Fig. 5. The optic orientation of  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ .

optic axial angle,  $2V$ . Results obtained are summarized in Table XII and Fig. 5 which gives the optic orientation of the triclinic  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$  crystals. Errors in the refractive indices probably are less than .005 while  $2V$  is accurate to within  $\pm 4^\circ$ . In the case of monoclinic crystals

the angle between a particular crystallographic direction and a principal axis of the optical ellipsoid is taken in the obtuse angle  $\beta$ .

Table XII. Optical Properties of Some Oxalates.

Compound	Density	Refractive Indices			2 V		Optic Orientation
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Obs.	Calc.	
$\alpha$ $H_2C_2O_4$	1.900	1.445 <sup>1)</sup>	1.540	1.635	90°	85°	$\alpha = a, \beta = c, \gamma = b$
$\beta$ $H_2C_2O_4$	1.895	1.445	1.523 <sup>1)</sup>	1.631 <sup>1)</sup>	84°	84°	$\alpha = b, \gamma = 11^\circ$ to $a$
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	1.641	1.422	1.495 <sup>2)</sup>	1.547	68° <sup>2)</sup>	77°	$\alpha = b, \gamma = 15^\circ$ to $c$
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	2.154	1.434	1.493	1.560	86°	90°	$\beta = b, \alpha = 41^\circ$ to $c$
$Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$	2.763	1.438	1.485	1.557		81°	$\beta = b, \alpha = 41^\circ$ to $c$
$KHC_2O_4$	2.066	1.382	1.553 <sup>3)</sup>	1.573	34° <sup>3)</sup>	34°	$\beta = b, \alpha = \perp$ to (100)
$RbHC_2O_4$	2.549	1.386	1.555	1.583	36°	40°	$\beta = b, \alpha = \perp$ to (100)
$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$	1.925	1.386	1.533	1.576	52°	52°	See Fig. 5
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	1.514	1.438 <sup>4)</sup>	1.547 <sup>4)</sup>	1.595 <sup>4)</sup>	62° <sup>4)</sup>	63°	$\alpha = c, \beta = a, \gamma = b$
$Na_2C_2O_4$	2.335	1.410	1.528	1.587			
$Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$	3.230	1.493	1.540	1.612			
$Li_2C_2O_4$		1.465	1.53	1.696			

Experimental values were all checked many times but particular care was used in those instances that gave values in disagreement with ones reported in the literature. This was the case for several of the densities as given by Groth and for the refractive indices indicated in Table XII. Crystals of sodium and lithium oxalate were very small (0.1 mm.) and were usually twinned on a submicroscopic scale. For this reason neither could the densities of  $Li_2C_2O_4$  be measured nor could 2 V be obtained either for it or for  $Na_2C_2O_4$ .

### Summary.

The crystal structures of two anhydrous forms of oxalic acid and of  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $KHC_2O_4$ , and  $RbHC_2O_4$  have been determined from Weissenberg photographic data. These results are summarized in Tables I and II and are illustrated by projections on various

1) Wherry, Int. Crit. Tables, New York. Vol. I gives  $\alpha = 1.440$ ,  $\beta = 1.475$ ,  $\gamma = 1.625$ . The index parallel to  $a$  is 1.625.

2) Miller, Trans. Cambridge Phil. Soc. 7 (1842) 240 gives  $\beta = 1.499$ , 2 V = 68°, his value of 2 V was not checked.

3) Wyrobuff, Bull. Soc. franç. Minéral. 23 (1900) 145 gives 2 V = 37°13',  $\beta = 1.4945$ .  $\beta$  was possibly measured on crystals of  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ , present as an impurity, which has  $\beta = 1.493$ .

4) Brio, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 55 (1867) 870.



planes in Figures 1—4. A partial analysis was made of the structure of  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ .

In these structures the atoms of the oxalate group are coplaner and the group is invariant in shape. Perfect cleavage obtains in those cases where planes can be passed through the structure without cutting across  $C_2O_4$  groups or  $O-H-O$  bonds. The coordination of hydrogen in the two anhydrous forms of oxalic acid is similar to that in other acid compounds that have been studied.

Indices of refraction have been measured for the above compounds and for  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $Na_2C_2O_4$ ,  $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$ , and  $Li_2C_2O_4$ .

Bureau of Chemistry and Soils, Washington, D. C.

Received March 20<sup>th</sup>, 1935.

---

# The Crystal Structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

By

E. J. W. Verwey,

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven (Holland).

(With 2 figures.)

1. The oxides  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are known to crystallize in different modifications. The stable oxides are  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (haematite) and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum); they form structures of the same type with hexagonal symmetry. Besides, cubic  $\gamma$ -modifications of both oxides were obtained and studied by several authors<sup>1)2)</sup>.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is e. g. prepared by careful heating of  $\text{Al}$ -hydroxide precipitated with ammonia; it is transformed into the stable  $\alpha$ -oxide at temperatures of  $950^\circ$  or higher.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (or ferromagnetic iron oxide) can be prepared by the oxydation of precipitated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  at low temperatures or by the careful dehydration of goethite (lepidocrocite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); it is not very stable and is transformed rapidly into  $\alpha$ -oxide above  $250^\circ$ . The investigation by X-rays gave for these oxides spinellike diagrams.

The structure of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  has been discussed by Welo and Baudisch (l. c.) and more carefully by Thewlis (l. c.). The powder diagrams of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  are practically identical.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  has spinel structure. The unit cell contains 32  $\text{O}$ -atoms and  $(8 + 16)$   $\text{Fe}$ -atoms. It is believed therefore that the structure of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is given by a spinel unit cell with four additional  $\text{O}$ -atoms:  $\text{Fe}_{24}\text{O}_{36}$ . The positions assumed by Thewlis for these 4 atoms are considered to be more probable than those of Baudisch and Welo with regard to ionic radii. For  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a similar structure has been proposed.

However, Burgers (l. c.) determined the length of the unit cell of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $a = 7.90 \text{ \AA}$ , and pointed out that a structure with 12 molecules

1)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : Robbins (1859); Malaguti (1863); S. Hilpert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 2255; Sosman, R. B., and Posnjak, E., J. Wash. Acad. **15** (1925) 331; Welo, L. A., and Baudisch, O., Phil. Mag. **50** (1925) 399; Sachse, H., and Haase, R., Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 401; Thewlis, J., Phil. Mag. (7) **12** (1931) 1089; Chaudron, G., et Girard, A., C. R. Acad. Sci. Paris **192** (1931) 57, **196** (1933) 406.

2)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : Rinne, F., N. Jahrb. Mineral. (A) **58** (1928) 43; Biltz, W., Lemke, A., and Meisel, K., Z. anorg. allg. Chem. **186** (1930) 373; Brill, R., Z. Kristallogr. **83** (1932) 323; Burgers, W. G., Claassen, A., and Zernike, J., Z. Physik **74** (1932) 593.

$Al_2O_3$  in the cell ( $Al_{24}O_{36}$ ) would lead to a calculated density 4.1 which is not in accordance with the experimental data: Biltz (l. c.) determined carefully the density of  $\gamma-Al_2O_3$  and gave 3.42; the actual value may be somewhat higher (the oxide has a very loose structure and may easily contain traces of air) but is probably much smaller than 4.1.

Indeed, Burgers's opinion seems to be supported by other facts.

A form of alumina, which was designated as  $\zeta-Al_2O_3$ , was obtained recently by Helen Barlett<sup>1)</sup> by fusing alumina with 1—5%  $Li_2O$  in an electric arc furnace. Small octahedrons of  $\zeta-Al_2O_3$  crystallized from the melts; the crystals contained a small percentage of  $Li_2O$  (0.35%) as impurity, and had a specific gravity of 3.6. This  $\zeta-Al_2O_3$  is obviously identical with  $\gamma-Al_2O_3$  since the X-ray diagram corresponds to a face-centered cubic lattice with  $a = 7.90 \text{ \AA}$ . Apparently the  $\gamma-Al_2O_3$  is stabilized considerably by the presence of the  $Li_2O$ ; the crystals remained unaltered when subjected to a temperature of  $1600^\circ$  for several hours; fusing it, however, resulted in an inversion to the  $\alpha$ -form.

Rinne (l. c.) stated the isomorphism of  $\gamma-Al_2O_3$  and spinel ( $MgAl_2O_4$ ) and determined the densities of artificial spinels with increasing  $Al_2O_3$ -content. From these data Biltz deduced additive volume relationships of  $MgO$  and  $\gamma-Al_2O_3$ , the molecular volume of  $\gamma-Al_2O_3$  being 28.0. From this we calculated a density of 3.64.

Hence these densities (3.6—3.64) are not in accordance with a structure of  $\gamma-Al_2O_3$  similar to the  $\gamma-Fe_2O_3$  structure of Thewlis. They indicate that the cell contains 32 O-atoms (for this case we calculate 3.62 from the X-ray data), and not 36<sup>2)</sup>. The density of  $\gamma-Fe_2O_3$  cannot be determined accurately since the oxide cannot be freed from  $H_2O$  without a formation of  $\alpha-Fe_2O_3$ . But we can easily see that also for  $\gamma-Fe_2O_3$  Thewlis's structure is improbable. The length of the unit cell  $a = 8.40 \text{ \AA}$ .

1) Barlett, H. B., J. Amer. ceram. Soc. **15** (1932) 361.

2) Quite recently Steinheil, A., Ann. Physik (5) **19** (1934) 465 examined  $\gamma-Al_2O_3$  with the aid of electronic diffraction. This  $Al_2O_3$  was obtained by the heating of thin Al-foils in the air, and separated from the aluminum by fusion of the latter. Steinheil found for the length of the unit cell  $a = 7.77 \text{ \AA}$  which is not in accordance with the X-ray data (Burgers 7.90; Brill 7.91; Barlett 7.90). It is not clear whether this difference is a real difference between these various oxides, or is caused by the different method of examination; but the latter seems more probable since similar differences of 1% and more are apparently observed by several investigators. From this value of  $a$ , and assuming a low value of the density, Steinheil concludes that the unit cell of  $\gamma-Al_2O_3$  contains 24 O (8 molecules  $Al_2O_3$ ); we do not agree with this conclusion and with the further considerations of Steinheil concerning the spinel structure.



From this we calculate for the density of  $\text{Fe}_{24}\text{O}_{36}$ : 5.36. For the  $\gamma$ -oxides (assuming 12 molecules in the cell) we should thus find higher densities (4.1 and 5.36) than for the  $\alpha$ -oxides (3.96 and 5.25, both values being calculated from X-ray data). This would lead to the exceptional case that the modification with the higher density is instable.

Finally the structure with 4 additional O-atoms is contradictory to all crystallographical work on structures of a related type. In  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  etc. the lattice is built up by a hexagonal close packing of the relatively large  $\text{O}^{2-}$ -ions, containing the cations in the interstices between the anions<sup>1)</sup>. According to the principle that the packing of the oxygen-ions determines the structure of many oxides, double oxides, etc., W. L. Bragg and others were able to find the complicated structure of several silicates. In the spinel structure of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  etc. we deal with a cubic close packing of the oxygen-ions. It seems therefore very improbable that the closely related  $\gamma$ -oxides should contain four additional  $\text{O}^{2-}$ -ions with positions between the close packed  $\text{O}^{2-}$ -ions. Assuming the atomic positions in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  given by Claassen<sup>2)</sup> the smallest iron-oxygen distance is found to be 1.88 Å; then, in Thewlis's structure of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  the smallest oxygen-oxygen distance works out to be 2.14 Å, an impossibly low value.

2. In the cubic close packing we have for each oxygen-ion one octahedron hole (between six  $\text{O}^{2-}$ -ions) and two tetrahedron holes (between four  $\text{O}^{2-}$ -ions). We can describe the cubic cell of the spinel structure best by subdividing it into 8 small cubes of side-length  $\frac{1}{2}a$ ; the large cell is

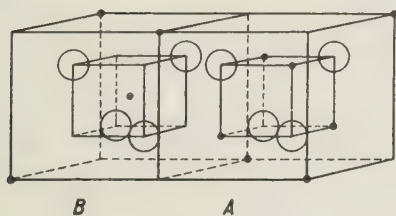


Fig. 1.

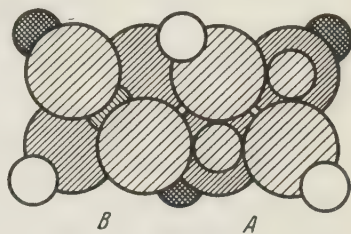


Fig. 2.

an alternative packing of two different types of the latter. In Fig. 1 we gave  $\frac{1}{4}$  of the unit cell, in Fig. 2 a corresponding packing drawing. In four of the small cubes (type A) we deal with 4  $\text{O}^{2-}$ -ions and 4 cations with a coordination number 6, say  $\text{Al}_4^6\text{O}_4$  (the high figure denoting the coordina-

1) Bragg, W. L., and Brown, G. B., Z. Kristallogr. **63** (1926) 122.

2) Claassen, A., Proc. phys. Soc. **38** (1926) 482.

tion number); these ions have approximately the positions of  $Na^+$  and  $Cl^-$  in the unit cell of  $NaCl$ , i. e. all octahedron holes are filled up by the cations. The four remaining small cubes ( $B$ ) contain 4  $O^{2-}$  ions (again in the face centred positions) and a cation in two of the tetrahedron holes:  $Mg_2^4O_4$ ; one cation is in the middle of the small cube, one at one of the corners<sup>1</sup>). The small cubes are arranged regularly in such a way that equal cubes have no faces in common. According to Barth and Posnjak<sup>2</sup>) we have to change this picture slightly for a number of spinels. In order to account correctly for the observed intensities in the spinel  $MgGa_2O_4$ , for instance, they assume that half of the  $Ga$  ions occupy the positions 8f (i. e., following Wyckoff's notation, the  $4 \times 2$  tetrahedron holes in cubes  $B$ ) and  $8Mg^{2+} + 8Ga^{3+}$  are distributed over the 16 equivalent positions 16c (the  $4 \times 4$  octahedron holes in cubes  $A$ ).

If we assume for  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$  and  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  the same  $O^{2-}$  arrangement as in  $Fe_3O_4$  or  $MgAl_2O_4$ , it is necessary to take a number of cations out of the cell. This leads to  $21\frac{1}{3} Fe(Al) + 32 O$  in the unit cell of spinel. A possible structure might be obtained by the assumption of a still larger cell  $Fe_{72}O_{108}$ , or by a lower symmetry. However, the X-ray diagrams do not give any indication for these assumptions. We will therefore assume that the vacant positions corresponding to the  $2\frac{2}{3}$  cations, failing in the spinel arrangement of the  $\gamma$ -oxides, are distributed in a way statistically over the whole lattice; thus a cubic symmetry may be maintained, and the  $21\frac{1}{3} Fe(Al)$  ions in the unit cell have to be considered as an average number.

A more detailed description of this structure seems difficult. The difference between the diagrams of  $Fe_3O_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$  is too small for definite conclusions (as has been proved indirectly by the work of Thewlis).

After Thewlis there should be a definite increase in the intensities of the (400) and (440) reflexions as one goes from  $Fe_3O_4$  to  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ . We made powder diagrams from  $Fe_3O_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ , prepared in different ways. In these diagrams we could not estimate any intensity differences of those reflexions. But a difference to be observed was that the reflexion (411), in the  $Fe_3O_4$  diagrams distinctly present, failed for  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ . This cannot be explained by a change of the parameter (after Claassen

1) In the figures there are four of the latter, but each of them are contained in common by four  $B$ -cubes. These ions can also be considered as belonging to both  $A$ - and  $B$ -cubes, but since they have tetrahedronhole-positions we will describe them as ions belonging to the  $A$ -cubes.

2) Barth, T. F. W., and Posnjak, E., Z. Kristallogr. 82 (1932) 325.

$u = 0.379$ ), as other reflexions that are still more sensitive to changes of  $u$ , are not perceptibly altered in their intensity. The positions of the oxygen atoms in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  are thus practically the same as in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $u$  being  $= 0.379$  or almost  $\frac{3}{8}$  (corresponding to an ideal close packed oxygen lattice). The structure factor of the reflexion (111) is  $8 Fe_A - 5.66 Fe_B$  (for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , with  $u = \frac{3}{8}$ ). Hence its absence indicates that in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  preferably the octahedron holes of the cubes  $A$  will be vacant on account of the removal of  $2\frac{2}{3}$  Fe atoms per unit cell.

A similar comparison can be made for  $Mg\text{Al}_2\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $Mg$  and  $Al$  have almost the same scattering power). We estimated the intensities of a diagram of ordinary spinel and compared them with the intensities of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\zeta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) estimated by Helen Barlett. Apparently both diagrams are again practically the same; a small difference is perhaps, that  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gives a weak (222) reflexion (structure factor  $32 O - 16 Al_A$ ) but no (111) line,  $Mg\text{Al}_2\text{O}_4$  only a weak (111) reflexion. The latter would indicate again that preferably octahedron- $Al$ -positions are vacant in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtained by the heating of precipitates gives bad diagrams with diffuse and broadened lines, indicating an imperfect and distorted lattice and a high degree of dispersion<sup>1</sup>). The best diagram has been published by Burgers; this diagram shows a definite decrease of all reflexions with odd indices as we go from  $Mg\text{Al}_2\text{O}_4$  to  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The reason is that in this  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  the formation of the spinel lattice is still an imperfect one; it still contains another modification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , to be discussed in a following paper.

### Summary.

The cubic spinel structure of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is described as an averaged structure with regard to the cations. The oxygen arrangement is the same as in normal spinels. The unit cell contains 32 oxygen ions.  $24\frac{1}{3}$  cations and  $2\frac{2}{3}$  vacant positions are distributed in a way statistically over the 24 ( $8 + 16$ ) cation positions of the spinels.

1) Cf. Fricke, R., Kolloid-Z. **69** (1934) 312.

Eindhoven, 4<sup>th</sup> January 1935.

Received 14<sup>th</sup> April 1935.



# Lattice Constants of five Elements possessing Hexagonal Structure.

By

Professor E. A. Owen, Llewelyn Pickup, Ph. D., and I. O. Roberts, M. Sc.,  
University College of North Wales, Bangor.

(With one figure.)

Precision measurements of the lattice parameters of elements possessing cubic structure have been recorded in previous papers<sup>1</sup>). The measurements are now extended to include elements of hexagonal structure of which five namely, zinc, magnesium, ruthenium, osmium and beryllium are recorded in this paper.

The experimental technique was similar to that already described elsewhere<sup>2</sup>). Two sizes of precision camera were employed; one had an effective radius of 52.19 mm., and the other an effective radius of 69.63 mm.

The specimen under examination was in the form of either fine filings or thin foil, and was attached by adhesive to a metal foil or flexible card backing, which was bent to the shape of the contour of the camera and held firmly in position.

Any change in length of the film on developing was checked by fiducial marks recorded on the film during the exposure; the exact distances between these marks on the circumference of the camera had previously been accurately determined. The measurements of these distances were carefully made as the accuracy of the results depended on an exact knowledge of the changes in length of the film during the developing process.

The method of preparing the samples for examination on the X-ray camera varied according to the material. In some cases filings were prepared, any iron particles from the file being removed with a magnet. Osmium was too hard to be prepared in this way; this material was firstly crushed in a steel mortar thereby producing somewhat large fragments which were finally crushed and ground to fine powder in an agate mortar. With magnesium, it was found more convenient to use foil which was produced by heating to about 450° C alternately with the rolling operation. The foil used was 0.02 cm thick and proved suitable for the purpose.

All the materials were annealed to remove lattice distortion produced in the operations of filing, crushing or rolling. The temperature and period of annealing varied greatly from metal to metal. Attention had also to be paid to the rate of cooling from high temperature. Great difficulty was experienced with some of the materials to obtain them free from distortion. Ruthenium, for example, annealed for 6 hours at 400° C yielded no lines at all; after annealing at 600° C in an evacuated pyrex glass tube for 30 hours faint ill-defined lines were visible. Further annealing

---

1) Owen and Iball, *Philos. Mag.* **13** (1932) 4020; Owen and Yates, *ibid.* **15** (1933) 472; **16** (1933) 606.

2) *Philos. Mag.* **13** (1932) 4020; **15** (1933) 472; *Proc. Roy. Soc. London A*, **134** (1932) 394.

for 6 hours at 800° C failed to remove all the distortion, the  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  lines of the radiation employed being still unresolved. But after further annealing for 4 hours at about 1000° C the material gave quite satisfactory results. Similarly, osmium had to be annealed at 1000° C for 5 hours before well defined lines were recorded.

With metals having lower melting points, the time of annealing was shorter. As a rule the time necessary to produce freedom from distortion is very much less if the melting point is low. In such cases, it is only necessary to heat the filings for about an hour at a temperature which is a few degrees below the melting point to produce the required condition.

It would appear that a certain minimum temperature exists for each element below which prolonged annealing is ineffective in eliminating distortion in any reasonable length of time. The higher the annealing temperature is above this minimum, the shorter is the time of annealing required.

But even after the most careful annealing operations, it may be said that spectral lines in precision camera photographs obtained with hexagonal crystals are in general fainter than those obtained with metals of cubic structure. The longer exposures needed with hexagonal crystals to produce lines of the desired intensity also cause a darkening of the background of the film due to scattered radiation particularly at the largest glancing angles. This enhances the difficulty of obtaining lines which can be easily and accurately measured. In fact this was the main difficulty encountered in the investigation.

### Methods of Calculating the Parameters.

In hexagonal structures two parameters are to be determined so that reflections from at least two sets of planes in the crystal must be registered on the film. In those cases where only one set of planes was represented on the film, the lines were used to calculate the base side assuming a value of the axial ratio obtained from other photographs showing more than one set of planes. The values thus calculated served as a useful check on the results obtained with other radiations. With all the materials investigated, radiations from copper, nickel, cobalt and iron were used, and with ruthenium, magnesium and zinc, chromium radiation was also used.

To calculate the two parameters the following formula was employed.

$$a = \lambda \frac{\sqrt{4(h^2 + hk + k^2)/3 + l^2/c^2}}{2 \cos(s/8r)}, \quad (1)$$

where  $s$  is the corrected arc between corresponding lines in the photographs,  $r$  the radius of the camera and  $h$ ,  $k$  and  $l$  the Miller indices of the reflecting planes.

The lines in the precision camera photographs were identified by the aid of approximate values of  $a$  and  $c$  obtained from spectrum photo-

graphs. The arcs between corresponding lines in the precision photographs were then measured for two sets of planes, and by substituting in relation (1), two equations were obtained which yielded values of  $a$  and  $c$ . This was done for combinations of wave-lengths and planes represented in the photographs, and thus mean values of  $a$  and  $c$  were obtained. When substitution of data from photographs given by different radiations is made it is assumed that the wave-lengths of the characteristic radiations are consistent one with the other. Any errors thus introduced are however negligible compared with the experimental errors in the measurements.

As a check on these values, two or three values of the axial ratio in the neighbourhood of the observed mean value were taken, and the corresponding values of  $a$  calculated. These values of  $a$  and  $c$  were then plotted on an open scale for each line in the photograph. As the

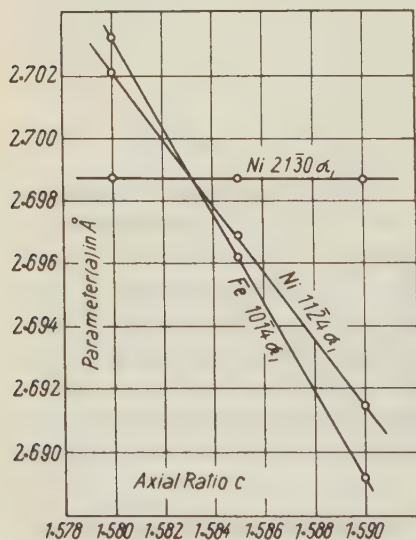


Fig. 1.

axial ratio was found to be 1.5833. When this value is substituted in equation (1) the values of  $a$  shown in column 5 of Table I were obtained. These values, it will be observed, are in good agreement with each other for all the reflecting planes.

range of values taken for  $c$  was small, the graphical relation between  $a$  and  $c$  thus obtained for each spectral line represented a small portion of the curve, which, owing to the openness of the scale adopted, was a straight line within experimental error. As an example, let us take the case of ruthenium. Using in succession the three values 1.580, 1.585 and 1.590 for  $c$ , the graph shown in the diagram was obtained. The lines are nearly concurrent; their point of intersection gives values of  $a$  and  $c$  agreeing closely with the values of these parameters found by calculation. The value of the



Table I. Ruthenium (Nickel Target).

Plane	$\lambda$	Values of $a$ in Å			
		$c = 1.58$	$c = 1.585$	$c = 1.59$	$c = 1.5833$
2130	$\alpha_1$	2.6987	2.6987	2.6987	2.6987
	$\alpha_2$	2.6984	2.6984	2.6984	2.6984
2131	$\alpha_1$	2.6985	2.6984	2.6977	2.6983
	$\alpha_2$	2.6984	2.6980	2.6976	2.6982
1124	$\alpha_1$	2.7021	2.6969	2.6946	2.6986
	$\alpha_2$	2.7020	2.6968	2.6945	2.6985
(Iron Target)					
1014	$\alpha_1$	2.7032	2.6962	2.6892	2.6986

Similar procedure in the case of beryllium with cobalt radiation is shown in Table II.

Table II. Beryllium (Cobalt Target).

Plane	$\lambda$	$a$	$a$	$a$
		( $c = 1.58$ )	( $c = 1.565$ )	( $c = 1.5686$ )
1122	$\alpha_1$	2.2769	2.2831	2.2845
	$\alpha_2$	2.2771	2.2833	2.2848
2021	$\alpha_1$	2.2803	2.2848	2.2844
	$\alpha_2$	2.2806	2.2821	2.2817

The following alternative method was also employed. If reflections from a plane of the form ( $h k 0$ ) can be found, the value of  $a$  is given directly by equation (1). The value of  $a$  thus obtained is then used to give a value of  $c$  by using reflections from other planes. Since five different targets for the X-ray tube were available, it was generally possible to find a wave-length which was suitable for this purpose. In the case of beryllium for instance, two doublets were registered on the film when iron radiation was employed. These were reflections in the planes ( $10\bar{1}3$ ) and ( $20\bar{2}0$ ). The figures in the Table III illustrate the procedure adopted in this case and the use made of the doublet registered in a photograph taken with copper radiation.

Table III.

Reflecting Plane	$\lambda$	$\pi/2 - \theta$	Parameters		Remarks
			$a$	$c$	
2020	$(Fe)K\alpha_1$	11° 59' 42"	2.2808	—	Calculated directly since $l = 0$
	$\alpha_2$	11 28 36	2.2811	—	
4013	$(Fe)K\alpha_1$	48 52 58	—	1.5686	Calculated using $a$ from 2020
	$\alpha_2$	48 31 36	—	1.5684	
4014	$(Cu)K\alpha_1$	49 23	2.2812	—	Calculated using $c$ from 4013
	$\alpha_2$	48 57	2.2809	—	

Mean Values:  $a = 2.2810$ ;  $c = 1.5685$

The X-ray wave-lengths used in the calculations are given in Table IV.

Table IV. X-ray wave-lengths.

	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>
$K\alpha_1$	1.53739 Å	1.65450 Å	1.78529 Å	1.93208 Å	2.28505 Å
$K\alpha_2$	1.54126	1.65835	1.78919	1.93601	2.28891
$K\beta$	1.38927	1.49705	1.61744	1.75301	2.08059

By the methods described, a large number of values of the lattice constants were obtained, the mean values of which are summarised in Table V.

Table V.

Element	% Purity	At. wt.	Parameter at 18° C		Calcd. Density at 18° C	Exptl. Density at 18° C
			$a$	$c$	gm/cc.	(From I.C.T.) <sup>1)</sup>
			( $\pm 0.0005$ )	( $\pm 0.0005$ )		
<i>Zn</i>	99.9	65.38	2.6591 Å	1.8560 Å	7.135	7.139
<i>Mg</i>	99.9	74.32	3.2020	1.6240	1.737	1.739
<i>Ru</i>	99.9	101.7	2.6987	1.5833	12.45	12.2
<i>Os</i>	99.8	190.8	2.7304	1.5785	22.61	22.48
<i>Be</i>	99.8	9.02	2.2812	1.5685	1.845	1.84

This table also contains the densities of the materials calculated from the X-ray data and those determined experimentally. In reducing the parameters to 18° C the coefficients of expansion given in Table VI were used. Figures for the expansion of ruthenium and osmium perpendi-

1) International Critical Tables.

cular and parallel to the hexagonal axis were not available, so that the mean linear coefficients had to be taken for these two elements.

Table VI.

Material	Linear Coefficient of Thermal Expansion	
	Parallel to	Perpendicular to
	Hexagonal Axis $\times 10^{-6}$	Hexagonal Axis $\times 10^{-6}$
<i>Zn</i>	60.8	14.3
<i>Mg</i>	24.5	25.2
<i>Be</i>	11.1	14.0
Mean Linear Coefficient of Expansion		
<i>Ru</i>	$9.1 \times 10^{-6}$	
<i>Os</i>	$6.1 \times 10^{-6}$	

The lattice constants of zinc, magnesium, ruthenium and osmium are in fair agreement with the values previously found by other observers<sup>1</sup>). The only exception is beryllium. Neuburger<sup>2</sup>) found the parameters of this element at 20° C to be  $a = 2.2680 \pm 0.0002 \text{ \AA}$  and axial ratio  $= 1.5847$ . The material used by him is reported to contain only spectroscopical traces of iron, barium and carbon. In contrast to these values, Meier<sup>3</sup>) gives  $a = 2.286 \text{ \AA}$  and axial ratio  $= 1.583$ , and McKeehan<sup>4</sup>) using electrolytically deposited metal containing some oxide, gives  $a = 2.283 \text{ \AA}$  and axial ratio  $= 1.58$ .

As the values of the parameters of beryllium obtained with a precision camera tended to confirm the values of Meier and McKeehan rather than those of Neuburger, independent powder spectrum photographs were taken. These measurements were not considered to be as accurate as those made with the precision camera, but when Cohen's<sup>5</sup>) method of analysis was applied to them, they yielded values of the constants ( $a = 2.2811 \text{ \AA}$ ,  $c = 1.5683$ ) which confirmed within experimental error these obtained with the precision camera.

It is possible that the disagreement between the results of Neuburger and those recorded here may be due to impurities in the

1) Barth and Lunde, Z. physikal. Chem. **121** (1926) 78; Stenzel and Weerts, Z. Kristallogr. **84** (1932) 20; Owen and Pickup, Proc. Roy. Soc. London (A) **139** (1932) 526.

2) Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 285.

3) Diss. Göttingen, 1921.

4) Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **8** (1922) 270.

5) Rev. Scient Instr. **6** (1935) 68.

material. In the present investigation three specimens of beryllium of different degrees of purity were used, but with all the specimens the results agreed within experimental error. The purity of the first two specimens was about 99.6 per cent. The third specimen which was kindly lent to us by Mr. Sloman of the National Physical Laboratory had a purity of 99.75 per cent. The analysis of the specimen as given by Sloman<sup>1)</sup> is as follows: beryllium 99.7 to 99.8 per cent; iron 0.04; carbon 0.05, silicon and aluminium, traces; nitrogen 0.005 and oxygen not determined.

The disagreement between the results may on the other hand be due to a transformation at room temperature, evidence of which has been obtained by Sloman who states that it was not determined whether this change is associated with residual impurities or with an allotropic transformation. Further investigation is desirable to clear up this point.

---

1) J. Inst. Metals **49** (1932) 369.

Received 4<sup>th</sup> April, 1934.



# Über Durchstrahlungsphotogramme an Einkristallen mit schnellen Elektronen und ihre Verwendbarkeit für Strukturbestimmungen.

Von

G. Aminoff und B. Broomé in Stockholm.

(Mit 20 Textfiguren.)

Im hiesigen Laboratorium wurden im Laufe der zwei letzten Jahre einige Erfahrungen über die Herstellung und Verwendbarkeit von Durchstrahlungsphotogrammen mit schnellen Elektronen gewonnen, über welche hier kurz berichtet wird.

**Hochspannungsanlage.** Für die ersten Versuche wurde eine Hochspannungsanlage älterer Ausführung (1923) verwendet, welche mittels mechanischem Gleichrichter pulsierenden Gleichstrom lieferte. Es ergab sich, daß diese recht gut verwendet werden konnte. Die besten Resultate wurden mit kalter *Al*-Kathode in folgender Weise erhalten. Das Evakuieren der Entladungsröhre wurde so weit getrieben, daß die Röhre hart wurde und scheinbar keinen Strom mehr durchließ. Eine beliebige Spannung konnte alsdann auf dem Voltmeter des Primärkreises eingestellt und längere Zeit konstant gehalten werden. Nach etwa halbstündigem Exponieren erhielten wir Photogramme mit scharfen Interferenzflecken. Die wenigen Elektronen, welche bei diesem Verfahren den Kristall passierten, hatten demnach eine genügend homogene Geschwindigkeit (vgl. z. B. Fig. 11).

Später (1934) wurde indessen ein neues aus einem Umformer, einem Hochspannungstransformator, zwei Glühstromtransformatoren, einem Glühventil und einem Kondensator bestehendes Hochspannungsaggregat für konstante Hochspannung gebaut. Dieses Aggregat hat sich gut bewährt. Als Kondensator dienen zwei Bleikabel mit isoliertem Kupferkern. Im Sekundärkreis ist ein Silitwiderstand von 500 000 Ohm eingeschaltet. Bei einer Stromstärke von 0,2—0,4 mA schwankt die Expositionszeit zwischen etwa 10—60 Sekunden.

**Aufnahmeapparatur.** Die Verfasser haben eine Apparatur konstruiert<sup>1)</sup>, welche eine möglichst vielseitige Anwendung bezweckte. Es

---

1) Die Apparatur wurde vom Instrumentenmacher A. Lindblad in Stockholm ausgeführt.

wurde besonders die Möglichkeit, den Kristall in verschiedenen Lagen genau einstellen zu können und die Registrierung großer Reflexionswinkel (Durchstrahlung und Reflexion) angestrebt.

Die Entladungsröhre (A) besteht aus einem Glasisolator mit zwei Normalschliffen Nr. 6 (vgl. Fig. 1). Die Glühspirale ist an einem gekühlten Messingrohr befestigt, welches axial und seitlich verstellbar durch einen

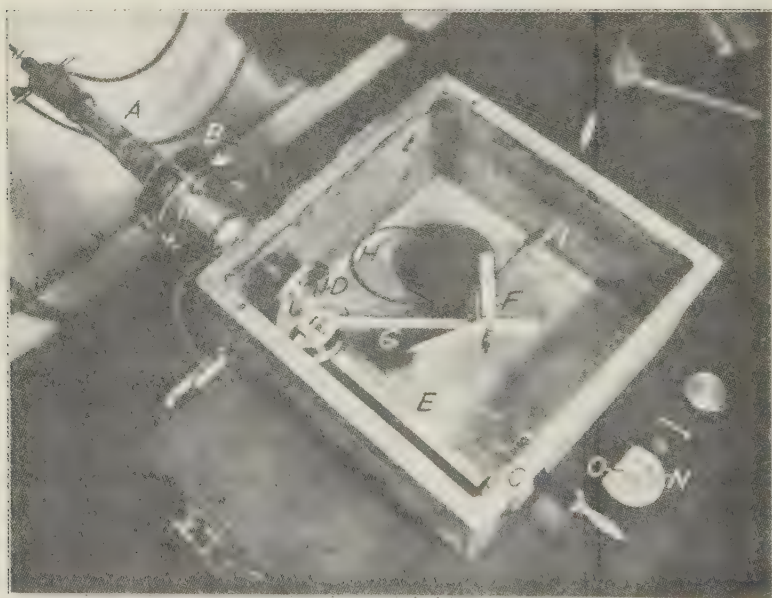


Fig. 1. Elektronenkamera.

Messingschliff eingeführt wird. Die Fuge zwischen den Messingteilen wird nach rohem Einstellen der Kathode mit Pizein gedichtet. Dies ist nur beim Auswechseln des Isolators nötig. Der Blendenteil, zu entsprechendem Schliff ausgebildet, ist mit dem Kamerateil fest verbunden und mit drei auswechselbaren Blenden (0,2—0,4 mm) versehen. Die ganze Länge des Blendensystems ist 15 cm. Zwischen Isolator und Blendenteil ist eine Vorrichtung (B) für Feineinstellung des Strahlenbündels eingebaut. Diese besteht aus einem Federkörper, der zwischen zwei Messingscheiben festgelötet ist. Die eine dieser Scheiben ist mit dem Blendenteil fest verbunden. Der Isolator kann während dem Betrieb der Röhre mit Stellschrauben in die gewünschte Richtung eingestellt werden, da die Schrauben zu dem geerdeten Teil gehören. Beim Justieren der Strahlenrichtung wird ein

Blättchen aus Molybdänglanz durchstrahlt, dessen Interferenzbild auf einem Leuchtschirm auf maximale Helligkeit eingestellt wird. Der Schirm ist an der Kamerawand (bei *C*) befestigt und kann durch ein Glasfenster in der Wand beobachtet werden. Der Anodenteil ist mit besonderer Kühlung versehen.

Der Kristallhalter (*D*) läuft auf einer graduierten optischen Bank (*E*), welche mit Hilfe von Stellschrauben so montiert ist, daß das Zentrum des Kristallhalters auf der Blendenachse bleibt. Die Kassette (*F*) ist auf einem Arm (*G*) verschiebbar, der um die vertikale Achse des Kristallhalters drehbar ist, wodurch Aufnahmen in verschiedenen Winkeln ermöglicht werden. Abstand und Winkel der Kassette sind an Teilungen ablesbar. Die Kassette kann während des Betriebs in jeder Lage von außen geöffnet und geschlossen werden. Dies geschieht mit Hilfe einer biegsamen Achse (*H*), welche mit einem Schliff in der Wand (bei *I*) gedreht wird.

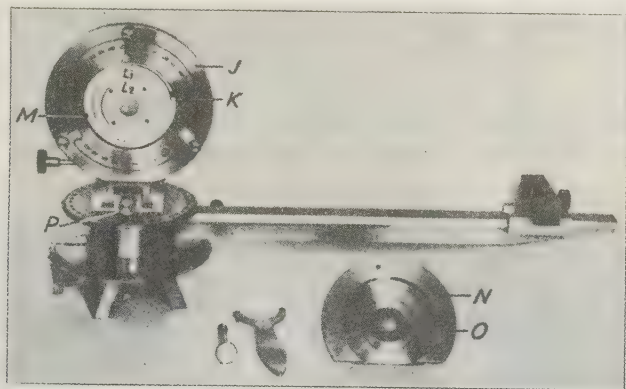


Fig. 2. Kristallhalter.

Der Kristallhalter ist etwa nach Art eines Theodolitentisches ausgebildet (Fig. 2). Der Fuß des Kristallhalters trägt einen äußeren Ring (*J*), der um eine vertikale Achse drehbar ist (horizontale Kreisteilung). In diesem Ring ist eine innere, abnehmbare Scheibe (*K*) mit konischem Schliff eingepaßt, und diese Scheibe ist mit Hilfe eines Zahngetriebes um ihre (horizontale) Achse drehbar. Diese beiden Bewegungen gestatten es, den Einfallswinkel des Strahlenbündels und das Azimut für eine der Scheibe parallele Kristallfläche genau und ablesbar einzustellen.

Die Einstellung der Kristallfläche in Parallelität mit der Scheibe *K* geschieht mit Hilfe eines zweikreisigen Goniometers und zwar in folgender

Weise. Der Kristall wird annähernd richtig an der eigentlichen Trägerscheibe  $L_2$  befestigt. Um die genaue Einstellung zu erreichen, sind zwei Drehungen nötig. Diese werden dadurch ermöglicht, daß die Scheibe  $L_2$  in der Ebene von  $L_1$  gedreht werden kann und die Scheibe  $L_1$  ihrerseits um die Achse  $M$  drehbar ist. Diese Einstellungen werden erst dann vorgenommen, wenn der ganze innere Teil  $K$  (und  $L$ ) auf dem Goniometer befestigt ist. Hierzu ist ein besonderer Halter nötig, der die Verbindung der Scheibe mit dem Goniometer vermittelt. Dieser Halter ( $N$ ) trägt eine Spiegelplatte ( $O$ ). Der Halter wird zuerst an der horizontalen Achse des Goniometers festgeschraubt und die Spiegelplatte polar gestellt. Dann wird die Scheibe  $K$  mit drei Schrauben in einer reproduzierbaren Lage am Halter befestigt und zwar so, daß die Ebene der Scheibe  $K$  mit der Spiegelplatte genau parallel ist. Die genaue Parallelität der Kristallfläche mit der Ebene  $K$  erhält man zuletzt mittels Drehungen der Platten  $L_1$  und  $L_2$ . Wird nun die Scheibe  $K$  in dem Ring  $J$  befestigt, so kann die Kristallfläche (= Ebene der Scheibe  $K$ ) mit der Genauigkeit einer optischen Einstellung auf beliebigen Einfallswinkel und Azimut in der Elektronenkamera eingestellt werden. Wenn es sich um Reflexionsphotogramme handelt, kann schließlich die Dicke des Kristalls durch eine kleine Translation (Schraube  $P$ ) kompensiert werden.

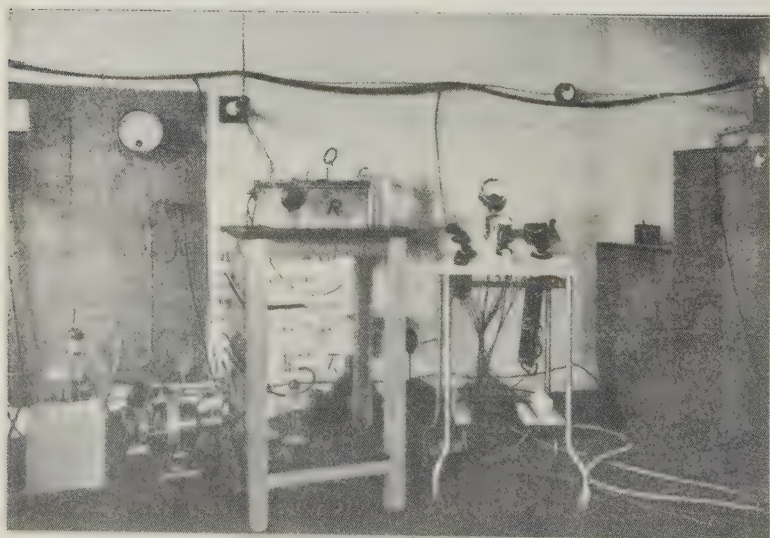


Fig. 3. Aufnahmeapparat.



**Das Evakuieren.** Zum Evakuieren des Apparates wird ein Deckel ( $Q$ ) auf den Kessel ( $R$ ) aufgesetzt (vgl. Fig. 3). Die Dichtung der plan-geschliffenen Fuge geschieht mit Ramsay-Fett. Kessel und Entladungsröhre sind durch ein äußeres, mit einem Hahn versehenes Rohr miteinander verbunden und stehen außerdem je mit einer Hochvakuumpumpe in Verbindung. Bei geschlossenem Hahn ist der Druck im Kessel infolge Entgasung usw. gewöhnlich etwas größer als in der Entladungsröhre, was aber die Schärfe der Aufnahmen nicht merkbar beeinflusst. Die eine Hochvakuumpumpe ( $S$ ) ist von H. Norinder<sup>1)</sup> konstruiert, die andere ( $T$ ) ist eine Siegbahn-Pumpe in Leyboldts Ausführung (1932). Als Vorvakuumpumpe wird eine Ölpumpe von Leyboldt verwendet. Bei guter Dichtung dauert das ganze Evakuieren etwa 20 Minuten.

**Verwendungsmöglichkeiten der Apparatur.** Mit der soeben beschriebenen Apparatur haben die Verfasser Pulverphotogramme (Durchstrahlung und Reflexion), Reflexionsphotogramme an Einkristallen und vor allem Durchstrahlungsphotogramme an Einkristallen aufgenommen. Hier werden nur die letzteren behandelt.

**Herstellung von Einkristallpräparaten für Durchstrahlung.** Die Herstellung von genügend dünnen Einkristallen — es handelt sich hier bekanntlich um die Größenordnung  $10^{-5}$  cm — bietet natürlich Schwierigkeiten. Es liegt am nächsten, solche Kristallarten zu verwenden, die eine ausgeprägte, glimmerartige Spaltbarkeit besitzen. Es ist den Verfassern bis jetzt gelungen, Punktphotogramme genügender Schärfe von folgenden Kristallen dieser Art zu erhalten, nämlich:

Muskovit, Brucit, Talk, Graphit, Auripigment, Molybdänglanz, Waluewit.

Über die hierbei verwendete Technik ist folgendes zu bemerken. Muskovit läßt sich ohne weiteres in genügend dünne Blättchen spalten, deren Verwendbarkeit nach den Newtonschen Farben beurteilt werden kann. Blättchen, die im reflektierten Licht Newtonsche Farben erster oder beginnender zweiter Ordnung zeigen, geben gute Punktphotogramme. Was die Farben betrifft, so gilt dies auch für Brucit und Talk.

Von den übrigen, oben erwähnten Mineralien konnte man geeignete Blättchen auf solche Weise erhalten, daß Spaltstücke gegen ein Wachs von geeigneter Festigkeit gedrückt und wieder abgerissen wurden, wobei zuweilen genügend dünne Blättchen an dem Wachs haften blieben. Diese

---

1) »Era« (Stockholm) 5 (1932) 133.

kleinen Stücke können dann an einer Zelluloidplatte über einem kleinen Loch befestigt werden.

Die Verwendbarkeit von Blättchen aus Graphit und Molybdänglanz kann beurteilt werden, wenn man sie gegen eine starke Lichtquelle hält. Genügend dünne Blättchen aus Molybdänglanz erscheinen dann gelb bis braungelb, solche aus Graphit hellgrau.

Da die Anzahl jener Kristalle, welche in genügend dünnen Spaltblättchen erhalten werden können, verhältnismäßig klein ist, wurden Versuche angestellt in der Absicht, die Durchstrahlungsmethode auch auf Kristallarten mit weniger guter oder überhaupt fehlender Spaltbarkeit auszudehnen. Von solchen Kristallen wurden keilförmige Stücke verwendet, die so befestigt wurden, daß das Strahlenbündel genau die Schneide des Keils passierte. Die Spaltfläche oder eine natürliche Kristallfläche kann dann senkrecht zur Strahlenrichtung eingestellt werden. Mit diesem Verfahren erhielten wir Punktphotogramme von den folgenden Mineralien:

Gips	$\perp 010$	Zinkblende	$\perp 110$	Quarz	$\perp 10\bar{1}0$
Apophyllit	$\perp 001$	Schwerspat	$\perp 001$		
Antimonglanz	$\perp 010$	Pyroaurit	$\perp 0001$		

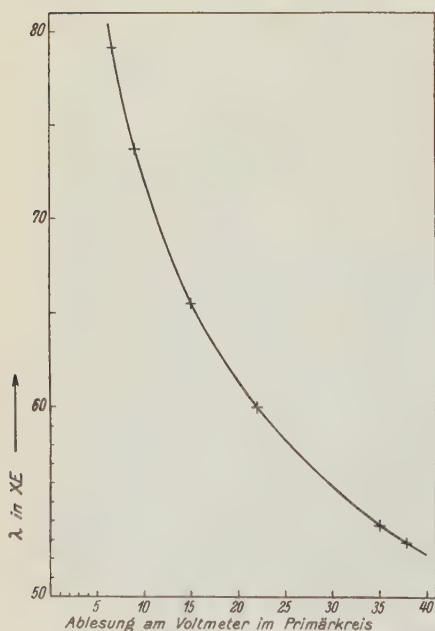


Fig. 4. Eichkurve der Wellenlängen.

Die Methode verspricht eine ziemlich weite Verwendbarkeit. Störende Röntgenschwärzung kann wahrscheinlich durch eine Verbesserung der Methode vermieden werden.

#### Eichung der Wellenlänge.

Eine absolute Bestimmung der Wellenlänge haben wir nicht angestrebt, sondern haben diese aus Photogrammen von Kristallen bekannter Struktur berechnet. Anfangs verwendeten wir hierzu Photogramme von Muskovit, sind aber später zu Molybdänglanz übergegangen. Dieses Mineral ist wegen seiner hexagonalen Symmetrie und der Leichtigkeit, von ihm ausgezeichnete Photogramme zu erhalten, als Eichkristall vorzu-

ziehen<sup>1)</sup>. Die Figuren 7, 8, 9 und 10 zeigen eine Serie von Photogrammen an  $MoS_2$ , welche bei demselben Abstand mit verschiedener Wellenlänge aufgenommen wurden. Mit Hilfe dieser Photogramme ist die Eichkurve (Fig. 4) berechnet worden, deren Ordinate  $\lambda$  und deren Abszisse der auf dem Voltmeter im Primärkreis abgelesene Teilstrich ist. Die bei unseren Versuchen benutzten Wellenlängen liegen zwischen 50 und 80 XE. Da die Schwankungen im Ausschlag des Voltmeters gewöhnlich eine halbe Einheit der Teilung kaum überschreiten, ist die entsprechende Unsicherheit in der Wellenlänge, wie aus der Kurve hervorgeht, höchstens 0,5 XE.

### Die Verwertung der Durchstrahlungsphotogramme erläutert an Hand einiger Beispiele.

1. Die Eigenschaften der Punktphotogramme, die bei Durchstrahlung dünner Einkristalle mit schnellen Elektronen entstehen, können, wie F. Kirchner und W. L. Bragg<sup>2)</sup> gezeigt haben, im wesentlichen mit Hilfe der Laueschen Interferenzkegel dargestellt werden, wenn die geringe Dicke des Kristalls in der durchstrahlten Richtung berücksichtigt wird. Steht eine Gitterreihe dem Primärstrahl parallel, so deckt das nullte Hauptmaximum auf der Platte ein kreisförmiges Gebiet um den Primärfleck. Innerhalb dieses Gebietes entsteht überall, wo zwei Interferenzkegel anderer Gitterreihen sich schneiden, ein Interferenzfleck (Fig. 5b). Wählt man diese dem Primärstrahl parallele Reihe als kristallographische  $c$ -Achse, so wird der Index  $L$  sämtlicher dieser Flecke gleich Null. Die Indizes  $H$  und  $K$  sind direkt als Koordinaten des Fleckenmusters ablesbar (vgl. Fig. 5a).

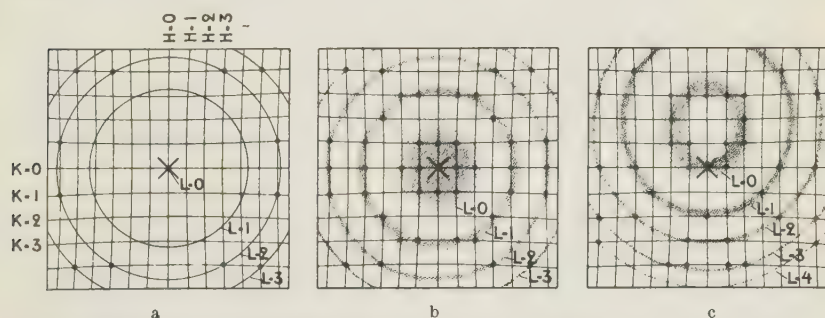


Fig. 5. Schematische Darstellung des Interferenzbildes von einem senkrecht zu  $a$  und  $b$  durchstrahlten Kristall. a)  $c$  parallel zur Strahlrichtung. Dicker Kristall. b)  $c$  parallel der Strahlrichtung. Dünner Kristall. c)  $c$  geneigt.

1) Erst später fanden wir, daß T. Yamaguti schon 1932  $MoS_2$  als Eichkristall verwendet hat. (Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3) 14 (1932) 57.)

2) Nature 127 (1931) 738.

Wenn es sich darum handelt, mit Hilfe eines Punktphotogramms die zu einer bestimmten Kristallfläche gehörigen Gitterdimensionen  $T_1$  und  $T_2$  zu berechnen, so ist es zweckmäßig, den Kristall so zu orientieren, daß diese Kristallfläche senkrecht zum Primärstrahl liegt. Bei schiefwinkligen Gittern liegt dann keine Gitterreihe dem Primärstrahl parallel. Für eine Gitterreihe, die mit dem Primärstrahl einen kleinen Winkel bildet, erscheint das nullte Hauptmaximum annähernd wie ein verwaschener, durch den Primärfleck gehender Ring um den Durchstosspunkt der Gitterreihe (Fig. 5c). Auch in diesem Falle bekommen die Interferenzflecke, welche auf diesem Ring liegen, den letzten Index gleich Null, wenn jene Gitterreihe die kristallographische  $c$ -Achse ist. Unabhängig davon, ob eine dem Primärstrahl parallele Gitterreihe vorhanden ist oder nicht, entsteht auf der Platte eine Anzahl Flecken, die uns die Möglichkeit gibt, die in der Kristallebene liegenden Translationen ( $T_1$  und  $T_2$ ) zu berechnen.

Aus den Laueschen Interferenzbedingungen

$$T_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H \lambda$$

$$T_2 (\cos \beta - \cos \beta_0) = K \lambda$$

ergeben sich, da  $\alpha_0$  und  $\beta_0 = 90^\circ$ , die Formeln

$$T_1 = H \lambda / \cos \alpha$$

$$T_2 = K \lambda / \cos \beta.$$

Bilden  $T_1$  und  $T_2$  miteinander einen Winkel von  $90^\circ$ , so ist  $\alpha$  bzw.  $\beta$  der Winkel zwischen dem Primärstrahl und (für  $H$  bzw.  $K = 1$ ) jenem ersten abgebeugten Strahl, der in der durch Primärstrahl und Gitterreihe bestimmten Ebene liegt. Bilden  $T_1$  und  $T_2$  miteinander nicht  $90^\circ$ , so werden  $\alpha$  bzw.  $\beta$  aus dem Abstand zwischen dem Primärfleck und der ersten, zur betreffenden Gitterreihe senkrechten Punktreihe auf der Platte berechnet. Auch der Winkel zwischen  $T_1$  und  $T_2$  läßt sich auf der Platte messen.

Als Beispiel der Genauigkeit der Berechnung von Gitterkonstanten werden folgende Zahlen mitgeteilt.

	Aus Elektronenphotogr.:	Aus Röntgenphotogr.:	$\lambda$ geeicht mit:
Brucit	$a = 3,41 \text{ \AA}$	$a = 3,41 \text{ \AA}$	Muskovit
Talk	$a = 5,25$	$a = 5,26$	«
Zinkblende	$a = 5,39$	$a = 5,42$	Molybdänglanz
Graphit	$a = 2,42$	$a = 2,46$	«
Gips	$\begin{cases} c = 6,23 \\ a = 10,78 \end{cases}$	$\begin{cases} c = 6,28 \\ a = 10,47 \end{cases}$	«
Antimonglanz	$\begin{cases} c = 3,91 \\ a = 11,23 \end{cases}$	$\begin{cases} c = 3,89 \\ a = 11,39 \end{cases}$	«
Apophyllit	$a = 8,85$	$a = 9,00$	«



Wie ersichtlich, ist also hier die Genauigkeit etwa von derselben Größenordnung wie bei den Bestimmungen aus den mit Röntgenstrahlen erhaltenen Drehphotogrammen.

Als Beispiel für die Verwertung der Reflexe des Nullgebiets bei der Berechnung unbekannter Gitterkonstanten sei die Berechnung der  $a$ - und  $c$ -Perioden des Minerals Auripigment ( $As_2S_3$ ) angeführt, von dem keine Dimensionsbestimmungen mit Röntgenstrahlen vorzuliegen scheinen. Es wurden Spaltblätter // 010 durchgestrahlt. Eine gewisse Unregelmäßigkeit der Intensitäten ist auf den Platten ersichtlich, die Abstände konnten aber gut gemessen werden. Die in 010 liegenden primitiven Translationen bilden miteinander  $90^\circ$ . Eine kleine Abweichung hiervon war auf einer der drei besten Platten zu beobachten, nicht aber auf den zwei anderen. Irgendeine Aufspaltung der Punktreihen, einer Zwillingsbildung nach 100 entsprechend, wurde nicht beobachtet (vgl. Stefanovič, Z. Kristallogr. **39** (1904) 14). Die Berechnung ergab

$$\begin{aligned} T_1 &= 3,89 \text{ \AA} \\ T_2 &= 10,59 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Die Wellenlänge (51 XE) war an Muskovit geeicht.

Die besten Kristallmessungen an Auripigment scheinen diejenigen von Stefanovič (l. c.) zu sein, der folgendes angibt:

$$c : a = 1,115; \beta = 90^\circ 41'.$$

Hiermit können unsere Messungen in ziemlich gute Übereinstimmung gebracht werden, indem

$$3 T_1 : T_2 = 1,102; \beta = 90^\circ$$

ist.

Die gemessenen Gitterdimensionen des Auripigments liegen denjenigen von Antimonglanz ( $c = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $a = 11,20 \text{ \AA}$ ; rhombisch<sup>1)</sup>) sehr nahe. Eine Ähnlichkeit der Strukturen des  $Sb_2S_3$  und  $As_2S_3$  wäre demgemäß zu erwarten.

2. Bei Durchstrahlung verhältnismäßig dicker Kristallblättchen ist das Nullgebiet mehr oder weniger deutlich begrenzt und von den übrigen ringförmigen Gebieten, welche Schnitte von Interferenzkegeln höherer Ordnung mit der Platte darstellen, gut getrennt. In solchen Fällen kann die Intensitätsverteilung innerhalb jedes der Gebiete für die Strukturbestimmung ausgenützt werden. Als Beispiel möchten wir Photogramme von Brucit heranziehen<sup>2)</sup>. Ein an diesem Mineral neulich aufgenommenes

1) Hofmann, W., Z. Kristallogr. **86** (1933) 225.

2) Aminoff, G., Arkiv Kemi **11 B** (1933) Nr. 10.

Photogramm ist hier, Fig. 15, reproduziert. Aus den Newtonschen Farben wurde die Dicke des Blättchens auf etwa  $2\text{--}3 \times 10^{-5}$  cm geschätzt. Diese Platte wurde in größerem Abstand von dem Kristall als bei den früheren Photogrammen exponiert und zeigt das schief gelegene Nullgebiet von dem ersten Interferenzring durch ein nahezu fleckenfreies Gebiet getrennt. In dem Nullgebiet kann ein ausgeprägter regelmäßiger Unterschied in den Intensitäten der Flecken beobachtet werden, indem die Reflexe mit  $H - I = 3p$  ( $p = 0, 1, 2 \dots$ ) bedeutend stärker sind als die Reflexe mit  $H - I \neq 3p$ , welche zuweilen ganz fehlen. Der Strukturfaktor der Flächen  $HI\bar{K}O$  (für ein dreidimensionales Gitter berechnet) gibt diese Intensitätsverhältnisse gut wieder (vgl. l. c.).

Im Gebiet des ersten Hauptmaximums ist ebenfalls eine ausgeprägte Intensitätsverteilung zu erkennen, die jedoch eine andere ist als im Nullgebiet. Auch hier gibt der Strukturfaktor die Intensitätsverhältnisse wieder (l. c.).

Während das Interferenzmuster im Nullgebiet hexagonale Symmetrie besitzt, zeigt das Gebiet des ersten Hauptmaximums trigonale Symmetrie. Dies hängt damit zusammen, daß bei hexagonaler Translationsgruppe die Kristallklasse des Brucits  $D_{3d}$  ist. Die Symmetrie in der nullten Ebene des reziproken Gitters ist deshalb hexagonal. Die trigonale Symmetrie muß dagegen in der Ebene  $L = 1$  zum Vorschein kommen.

Es mag hier hervorgehoben werden, daß diese Brucitphotogramme ein gutes Beispiel unverkennbarer Raumgitterinterferenzen darstellen, weil sonst ein Strukturfaktor, wenigstens für Flächen des Typus  $HI\bar{K}1$ , keine Bedeutung mehr hätte. Dies stimmt auch gut damit überein, daß die Dicke des Blättchens auf mindestens einige hundert  $c$ -Perioden geschätzt wurde.

3. Mit abnehmender Dicke des durchstrahlten Blättchens wird die Deutung der Interferenzbilder hinsichtlich der Indizierung komplizierter.

Die Breite der zur Gitterreihe  $c$  gehörigen Hauptmaxima pflegt bekanntlich größer zu sein, als es die wellenkinematische Theorie für einen ungestörten, nicht gebogenen Kristall erfordert, und zwar gilt das nicht nur für die dünnsten Folien, sondern auch für die dickeren. Einerseits besagt die Theorie, daß bei abnehmender Dicke sämtliche Hauptmaxima ( $L = 0, 1, 2 \dots$ ) sich verbreitern, doch nicht mehr, als daß sie sich erst bei einer Dicke von zwei  $c$ -Perioden berühren. Schon von dieser Dicke an würden also nahezu fleckenfreie Zwischenzonen auftreten. In jedem Hauptmaximum würden sich daher die zugehörigen Werte des Strukturfaktors geltend machen. Andererseits beobachtet man öfters bereits bei

Dicken von etwa hundert  $c$ -Perioden (J. A. Darbyshire<sup>1)</sup> gibt für Muskovit die Dicke  $4,76 \times 10^{-5}$  cm an, was mit unseren Erfahrungen gut übereinstimmt) ein über die ganze Platte gleichmäßig verteiltes Fleckenmuster, wo keine fleckenfreie Zwischenzonen zu erkennen sind. Ein schönes Beispiel hierfür bieten Photogramme von Molybdänglanz (Fig. 7 und 20). Tatsächlich streckt sich, wie aus der Aufnahme (Fig. 20) hervorgeht, ein ununterbrochenes Fleckenmuster über einen Winkelbereich von etwa  $13^\circ$  (vom Primärstrahl aus gemessen), während der halbe Öffnungswinkel des Ringes  $L = 1$  nur  $5^\circ 20'$  betragen würde. Es fällt auch auf, daß alle Interferenzflecke gleich stark sind.

Um die Diskrepanz bezüglich der Breite der Hauptmaxima zu erklären, sind mehrere Vorschläge gemacht worden, nämlich das stellenweise Vorkommen extrem dünner Blättchen<sup>2)</sup>, Einwände gegen die Verwendbarkeit der wellenkinematischen Theorie<sup>3)</sup> und schließlich eine Undefiniertheit der  $c$ -Reihe bei einer unregelmäßigen Verbogenheit des Blättchens<sup>4)</sup>. Es wäre vielleicht von Interesse, hervorzuheben, daß bei Molybdänglanz der letzte dieser Erklärungsvorschläge zu genügen scheint, um sowohl das Zusammenfließen der Hauptmaxima als auch die gleichmäßige Intensitätsverteilung zu erklären. Die Berechnung ergibt, daß eine Neigung der  $c$ -Achse um beispielsweise  $5^\circ$  gegen den Primärstrahl eine Verzerrung des Fleckenmusters verursacht, welche für die äußersten Flecken (etwa  $13^\circ$  von dem Primärstrahl) nur 0,6 mm beträgt. Die Lage der zur  $c$ -Reihe gehörigen Hauptmaxima wird dagegen stark beeinflußt. Es zeigt sich, wie es Bragg (l. c.) schon betont hat, daß, wenn die  $c$ -Achse innerhalb eines kleinen räumlichen Winkels geneigt wird, die Hauptmaxima verschiedener Ordnung einander überlagern, so daß die Schwärzung in einem bestimmten Interferenzfleck als eine Addition der Intensitäten von Flecken gleicher  $H$  und  $K$ , aber verschiedener  $L$  aufzufassen ist. Dies gilt, wie eine einfache graphische Überlegung zeigt, jedoch nicht für ein kleines kreisförmiges Gebiet um den Primärfleck, wo also nur Flecke  $HK0$  auftreten können. Je größer die Neigung, desto kleiner wird dieses Gebiet. Für eine größte Neigung von  $5^\circ$ , beträgt der Grenzwinkel dieses Gebiets beim Molybdänglanz  $2^\circ$ , vorausgesetzt, daß sämtliche Maxima scharf sind. Da die Maxima jedoch, der Theorie gemäß, eine von der Kristalldicke abhängige Unschärfe besitzen, dehnt sich in der Tat das erste Maximum noch näher zum Primärfleck aus.

---

1) Z. Kristallogr. **86** (1933) 313.

2) Schiebold, E., Kolloid-Z. **69** (1934) 277, Fußnote 11.

3) Kirchner, F., Ergebnisse d. exakt. Naturwissensch. **11** (1932) 72.

4) Bragg, W. L., Nature **124** (1929) 125.

Berechnet man nun die Werte des Strukturfaktors für Molybdänglanz, so ergibt sich das interessante Resultat, daß eine Überlagerung der Maxima tatsächlich eine weitgehende Ausgleiche der Intensitätsunterschiede bewirkt. Für das nullte Hauptmaximum gilt nämlich, daß für Indexkombinationen mit  $H - I = 3p$  ( $p = 0, 1, 2, \dots$ ) der Strukturfaktor den Wert  $S^2 = 4 (Mo + 2S)^2$  hat, wogegen für Indexkombinationen mit  $H - I \neq 3p$  der Strukturfaktor den Wert  $S^2 = (Mo + 2S)^2$  hat. Für das erste Hauptmaximum gilt, daß für Indexkombinationen mit  $H - I = 3p$  der Strukturfaktor gleich Null ist, während er für die übrigen einen endlichen Wert hat. Für das zweite Hauptmaximum gilt schließlich, daß für Indexkombinationen mit  $H - I = 3p$  der Strukturfaktor den Wert  $S^2 = (2Mo)^2$  annimmt, während er für die übrigen den Wert  $S^2 = (Mo)^2$  hat. Bei einem ungestörten, nicht gebogenem Kristall wären daher konzentrische Gebiete mit einer bestimmten, aber ungleichen Intensitätsverteilung zu erwarten, was aber, wie oben erwähnt, nicht zutrifft. Dem Bragg'schen Ansatz gemäß würde man dagegen nur in einem kleinen Gebiet um den Primärfleck (vgl. oben) eine regelmäßige Intensitätsverteilung, und zwar die für  $HI\bar{K}0$  geltende, erwarten und zwar nur, wenn der Kristall dick ist. Für unsere Aufnahmen von anscheinend sehr dünnen Molybdänglanz-Folien scheint also der Bragg'sche Ansatz alle wesentlichen Züge erklären zu können.

Auch für Graphit, von dem wir ähnliche Photogramme erhielten (vgl. Fig. 48), gilt, daß die regelmäßigen Intensitätsverteilungen, die für das nullte, erste und zweite Hauptmaximum berechnet werden, einander bei Superposition ausgleichen.

Wir möchten in diesem Zusammenhang hervorheben, daß eine Verbogenheit des Kristalls nicht die einzige Art einer Störung des Gitters ist, welche eine Undefiniertheit der  $c$ -Achse und eine daraus folgende Überlagerung der Maxima hervorrufen dürfte. Für den Fall, daß wirklich verschiedene Arten von Störungen hierbei mitwirken, entsteht die Frage, ob nicht neben der Dicke auch die Eigenschaften der Kristallart für den Typus des Photogramms eine wesentliche Rolle spielen. Gewisse Erfahrungen, die wir gemacht haben, scheinen darauf hinzuweisen.

Hinsichtlich der Verwendung von Photogrammen dieser Art zur Berechnung von  $T_1$  und  $T_2$  mag hervorgehoben werden, daß, wenn eine genaue Einstellung des Kristalls wegen Verbogenheit oder anderer Abweichungen vom idealen Gitter nicht zu erreichen oder jedenfalls nicht zu kontrollieren ist, dies selbstverständlich einen Fehler in  $T_1$  und  $T_2$  zur



Folge haben kann, der indessen verhältnismäßig klein ist (vgl. die Bestimmung der  $\alpha$ -Kante von Talk<sup>1)</sup>).

4. Die Schnitte der zur  $c$ -Reihe gehörigen Interferenzkegel können, wenn sie einigermaßen scharf sind, benutzt werden, um die  $T_3$ -Periode zu berechnen. Wird ein Kristall parallel zu einer Gitterreihe durchstrahlt, so erhält man die Periode dieser Gitterreihe aus der Formel

$$T_3 = L\lambda / (\cos \gamma - 1),$$

in welcher  $L$  die Ordnungszahl der Interferenzkegel,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\gamma$  der halbe Öffnungswinkel des Kegels ist. Diesen Ausdruck erhält man aus der dritten Laueschen Interferenzbedingung

$$T_3 (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = L\lambda,$$

wobei  $\gamma_0$  und  $\gamma$  jene Winkel sind, die der einfallende bzw. abgelenkte Strahl mit der betreffenden Gitterreihe bildet, wenn  $\gamma_0 = 0^\circ$  (für negative  $L$ -Werte) gesetzt wird.

Auch in den Fällen, bei denen die betreffende Gitterreihe mit dem Primärstrahl einen Winkel  $\gamma_0$  bildet, können die zur Gitterreihe gehörigen Ringe auf der Platte für die Berechnung der  $c$ -Periode ausgenützt werden (vgl. Fig. 6). Die Winkel  $\gamma_0$  und  $\gamma$  werden aus Messungen auf der Platte berechnet und die Periode  $T_3$  aus

$$T_3 = L\lambda / (\cos \gamma - \cos \gamma_0).$$

Als Beispiel wird hier die Berechnung der  $c$ -Periode von Apophyllit aus einer schief orientierten Platte angeführt:

Aus dem 1-Kegel:  $c = 15,59 \text{ \AA}$

Aus dem 2-Kegel:  $c = 15,55 \text{ \AA}$

Mittel:  $c = 15,57 \text{ \AA}$

Röntgenmessung<sup>2)</sup>:  $c = 15,80 \text{ \AA}$ .

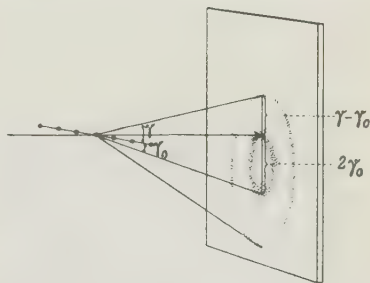
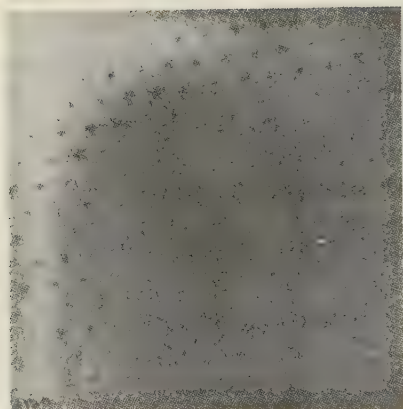
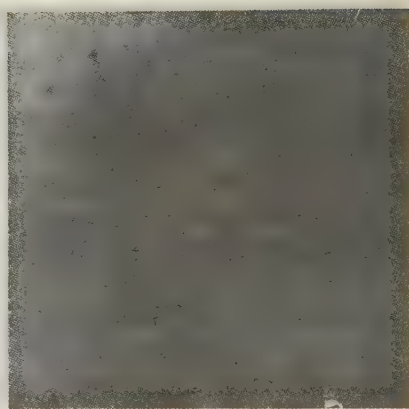
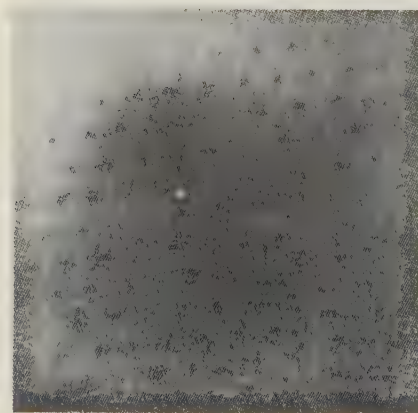
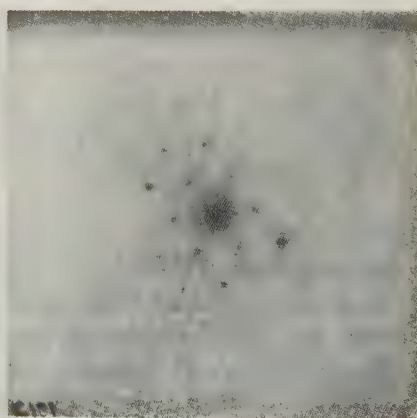


Fig. 6.

1) Aminoff, G., und Broomé, B., Arkiv Kemi 11 B (1933) Nr. 25.

2) Taylor, W. H., und Náray-Szabó, St., Z. Kristallogr. 77 (1931) 146.

Fig. 7. Molybdänglanz.  $\lambda = 52.9$  XE.Fig. 8. Molybdänglanz.  $\lambda = 60.0$  XE.Fig. 9. Molybdänglanz.  $\lambda = 65.5$  XE.Fig. 10. Molybdänglanz.  $\lambda = 73.7$  XE.

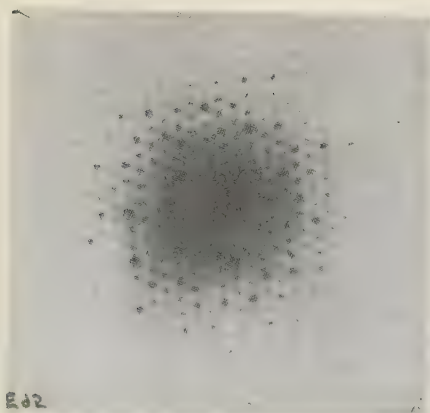


Fig. 11. Talk.

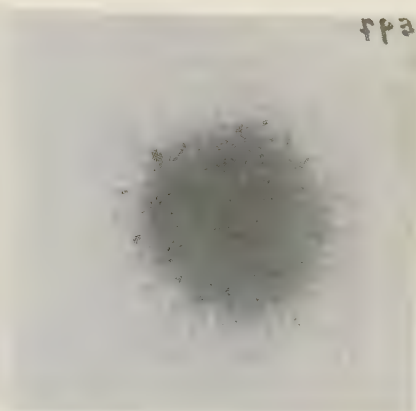


Fig. 12. Wahnwitz.

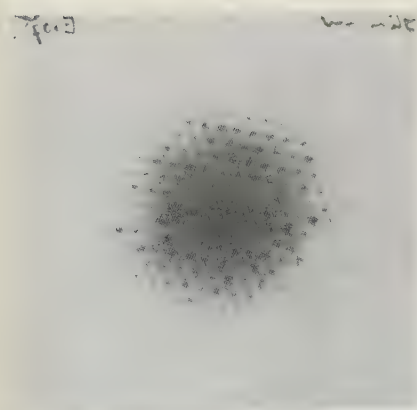


Fig. 13. Muskovit.

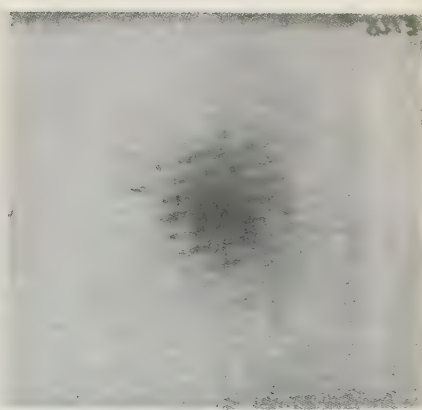


Fig. 14. Auripigment.

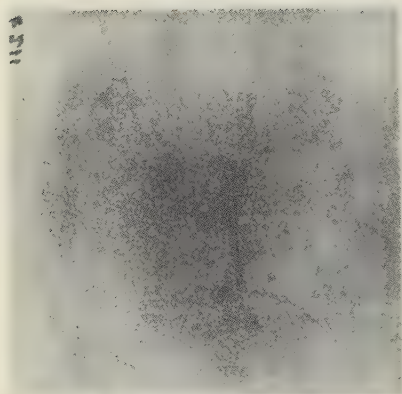


Fig. 15. Apophyllit.

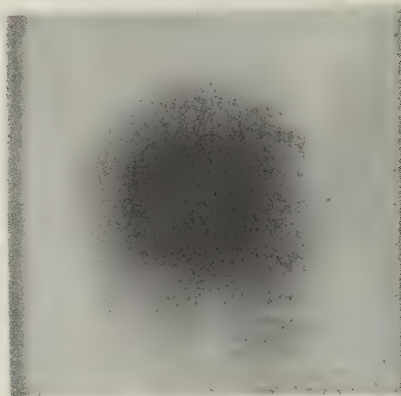
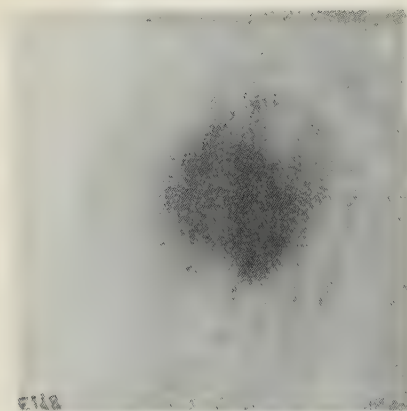
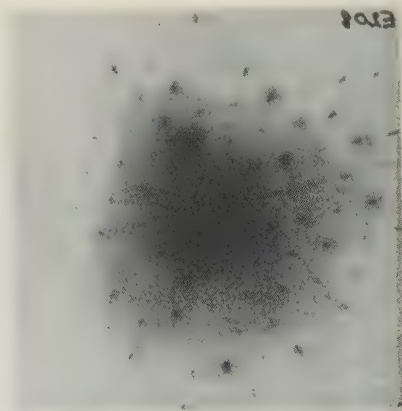
Fig. 16. Apophyllit.  
Kantenaufnahme  $\sim \perp 001$ .Fig. 17. Apophyllit.  
Kantenaufnahme  $\sim \perp 001$ .

Fig. 18. Graphit.



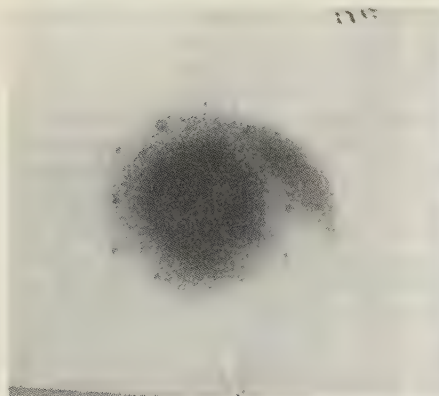
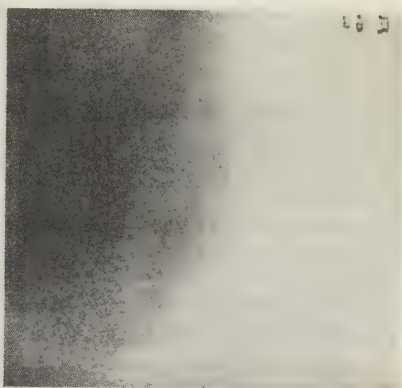


Fig. 19. Pyroaurit.

Fig. 20. Molybdänglanz.  
Aufnahmewinkel  $15^\circ$ .

5. Bei den größten Kristalldicken, welche überhaupt Elektronen durchlassen, überwiegt im Interferenzbild bekanntlich der Effekt der diffusen Strahlung, und man bekommt auf der Platte Paare von hellen und dunkeln Linien, die in der Literatur als Kikuchilinen bekannt sind. Die Verwendbarkeit dieser Linien zur Strukturbestimmung ist von F. Kirchner<sup>1)</sup> an Muskovit und von den Verf.<sup>2)</sup> an Graphit illustriert worden. Die Formel für die Berechnungen sowie die Bedingungen für das Auftreten bestimmter Linien sind in der letztgenannten Arbeit zu finden.

Als Zusammenfassung der Verwendbarkeit von Durchstrahlungsphotogrammen verschiedener Art sei schließlich folgende Tabelle mitgeteilt.

---

1) *Ergebn. der exakt. Naturwiss.*, **11** (1932) 75.

2) *Z. Kristallogr. (A)* **89** (1934) 80.

Übersicht der Verwendbarkeit von Durchstrahlungsphotogrammen senkrecht zu  $a$  und  $b$ .

Verwendbarkeit	Punktphoto- gramme mit scharfen $c$ -Ringen	Punktphoto- gramme mit getrennten Hauptmaxima	Punktphoto- gramme mit überlagerten Hauptmaxima	Photo- gramme mit Kikuchi- linien
Bestimmung der Interferenz- symmetrie <sup>1)</sup>	Im allgemeinen nicht möglich	Möglich <sup>2)</sup>	Unzuverlässig	Möglich <sup>2)</sup>
Bestimmung von $a$	In günstigen Fällen möglich <sup>3)</sup>	Möglich <sup>3)</sup>	Möglich <sup>3)</sup>	$ma$ , $nb$ und $pc$ be- stimmbar (wie an Pulver- photo- grammen)
Bestimmung von $b$		Möglich <sup>3)</sup>	Möglich <sup>3)</sup>	
Bestimmung von $c$	Möglich <sup>3)</sup>	Ungenau <sup>3)</sup>	Nicht möglich	
Verwertung der Intensitäten	Im allgemeinen nicht möglich	Möglich	Nicht möglich	Möglich

1) D. h. Bestimmung einer der 11 „Laue-Gruppen“ von Kristallklassen.

2) Hinsichtlich der Aufnahmerichtung.

3) Eine zu kleine Periode kann durch systematische Auslöschungen vorge-  
täuscht werden, (ähnlich wie bei einem Drehphotogramm).

Stockholm, Naturhistoriska Riksmuseets mineralogiska avdelning,  
März 1935.

Eingegangen den 14. April 1935.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Beschreibung einer neuen Lauekammer und des zugehörigen Reflexnetzes.

Von Erich Schmid in Stuttgart.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die bisherigen Methoden zur röntgenographischen Bestimmung der vollständigen Orientierung von Metalleinkristallen verwendeten entweder Drehkristallaufnahmen oder aber Lauerückstrahlaufnahmen mit einer zum einfallenden Strahl senkrechten Filmebene, bzw. Kombinationen von beiden.<sup>1)</sup> Wegen der großen Ablenkungswinkel benötigen solche Laueaufnahmen relativ lange Belichtungszeiten. Man kann mit beträchtlich kürzerer Zeit auskommen, wenn man die Ablenkungswinkel kleiner wählt ( $45^\circ$ — $150^\circ$ ), indem man den Röntgenstrahl geneigt auf den Kristall auffallen läßt und den Film etwa parallel zum Primärstrahl aufstellt. Eine solche Kamera samt zugehörigem Reflexnetz soll im folgenden beschrieben werden.

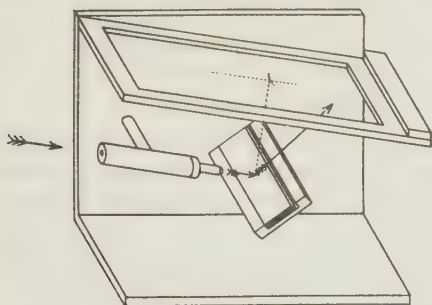


Fig. 1. Lauekammer.

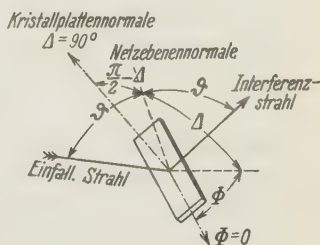


Fig. 2. Das mit der Kristallplatte verbundene Koordinatensystem.  
(Lage des Kristalls wie in Fig. 1.)

Fig. 1 zeigt die Kamera, wie sie für Kristallplatten verwendet wurde. Durch ein Blendsystem fällt Röntgenstrahlung unter  $45^\circ$  auf die Kristallplatte, die mit der Längsachse senkrecht zur Primärstrahlung in einem Troge liegt. Durch Unterlagsplättchen kann die Plattenoberfläche in eine genau definierte Ebene gebracht werden. Der Film liegt parallel zur Primärstrahlung und zur Kristalllängsachse in 20 mm Abstand von beiden; er wird mit Klammern durch eine Holzplatte auf ein Rähmchen gedrückt (Holzplatte und Klammern sind in Fig. 1 weggelassen). Das Rähmchen ist ebenso wie der Kristallträger senkrecht auf eine Messingplatte aufgelötet, die rechtwinkelig abgebogen gleichzeitig die Grundplatte bildet. Ein am Kristallträger angebrachter Halter ermöglicht die Justierung runder Kristalle.

Fig. 3 zeigt das Reflexnetz (ursprünglich für 20 mm Filmabstand) in Richtung der Interferenzstrahlen gesehen. Der Film muß so auf das Netz gelegt

1) Z. B.: Groß, R., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1920, 52; Schiebold, E. u. Sachs, G., Z. Kristallogr. 63 (1926) 34; Eckstein, H. u. Fahrenhorst, W., Z. Kristallogr. 89 (1934) 525.

werden, daß der Mittelpunkt des Kurvensystems ( $\Delta = 90^\circ$ ) an die Stelle des von der Einstelebene optisch reflektierten Strahles kommt und die Achse des Kurvensystems parallel zum Primärstrahl ist. Dazu legt man den Film an zwei Kanten des Rähmchens an und zeichnet ihre Lage in das Reflexnetz

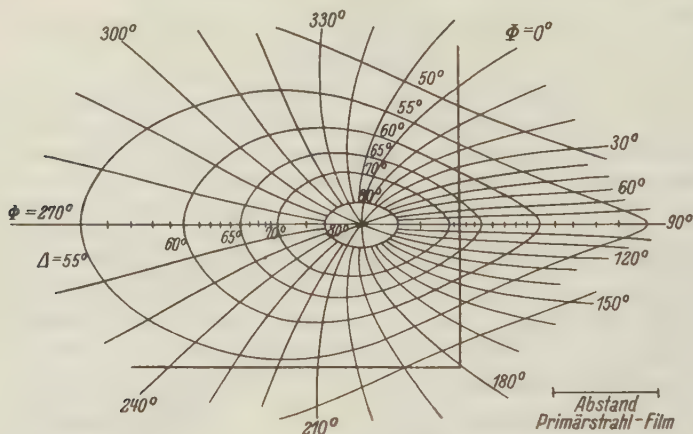


Fig. 3. Reflexnetz.

ein. Die in die Fig. 3 eingetragenen Koordinaten geben die Lage derjenigen Netzebenen in einem mit dem Kristall fest verbundenen Polarkoordinatensystem an ( $\Delta = 90^\circ$  Kristallplattennormale,  $\Phi = 0^\circ$  Längsachse, Richtungssinn s. Fig. 2), die Anlaß zu einem Reflex an dieser Stelle geben können.

Als bei demselben Material (Zinn), dessen Kristallstruktur bekannt war, Orientierungen in großer Anzahl bestimmt werden sollten<sup>1)</sup>, erwies sich zur raschen Bestimmung folgender Weg zweckmäßig: Die Reflexpunkte wurden mit Hilfe des Netzes auf eine Glashalbkugel übertragen, die genau auf eine Holzkugel paßte, auf welcher ein Polarkoordinatensystem aufgetragen war. Dabei wurden auch wichtige Lagen  $\Delta$  und  $\Phi$  angezeichnet. Dann wurde die Glashalbkugel solange verdreht, bis die auf dieser eingezeichneten Reflexpunkte mit einem auf die Holzkugel projizierten reziproken Gitter des Kristallmaterials zur Deckung kamen. Ist dies erreicht, dann kann die Orientierung bestimmter Kristallrichtungen auf  $1-2^\circ$  genau sofort abgelesen werden und durch Zurückdrehen die Lage von Gitterrichtungen und Ebenen. Vom entwickelten Film bis zum Auffinden der Orientierung wurden so im allgemeinen 15–20 Minuten gebraucht.

Für die Anregung zum Bau dieser Lauekammer bin ich Herrn Prof. Dr. Ewald sehr zu Dank verpflichtet.

1) Anlaßlich Untersuchungen der Zerspanungshärte von Zinn (E. Schmid, Metallwirtschaft 13 (1934) 301) und der Schiebegleitung an Zinneinkristallen (Bausch, K., Z. Physik 93 [1935] 479).

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule,  
Mai 1935.

Eingegangen den 9. Mai 1935.



# Sur les avantages de l'emploi des Notations à quatre caractéristiques pour les Cristaux de symétrie rhomboédrique.

Par

H. Ungemach à Strasbourg.

(Avec 3 figures.)

Lors de l'introduction par Bravais de la notation à quatre caractéristiques, les avantages évidents de cette innovation sur l'ancienne notation à trois caractéristiques de Miller avaient fait abandonner cette dernière non seulement pour les cristaux sénaires, mais encore pour ceux de symétrie ternaire, rhomboédriques en l'espèce, puisqu'on ne connaissait alors aucun exemple de symétrie ternaire non rhomboédrique. Bien que personne n'ait énuméré méthodiquement les raisons pratiques qui ont fait prévaloir la notation Bravais pour les corps rhomboédriques où, à vrai dire, elle ne s'impose pas, l'usage s'était établi d'abandonner, pour tous les corps sénaires ou ternaires, la notation à trois caractéristiques. Je rappelle qu'encore dans l'avant-dernière édition de sa «*Physikalische Krystallographie*» (2e édition, 1885), Groth n'employait que la notation Bravais, en expliquant en termes excellents pour quelles raisons, pratiques et pédagogiques, le système de Bravais s'imposait.

Si les choses ont changé depuis, c'est d'abord à l'influence de von Fedorow qu'on en est redevable. Peut-être lit-on encore la très intéressante controverse qui s'est développée en 1895 entre v. Fedorow et de Souza-Brandão<sup>1)</sup> au sujet de la notation de Bravais, que v. Fedorow rejetait absolument, même pour les cristaux sénaires, sous prétexte qu'elle n'était pas rationnelle. De Souza-Brandão n'a eu aucune peine à réfuter les arguments de v. Fedorow, mais naturellement sans faire changer d'avis ce dernier. Bien plus, l'autorité morale du grand savant russe a influencé bon nombre de gens, malgré le fait que ses idées cristallographiques ne se soient en fin de compte pas imposées. Groth lui-même s'est laissé convaincre par des raisons purement abstraites, et on le voit, dans sa troisième édition, revenir partiellement aux notations Miller, du moins pour les corps rhomboédriques. Nous voyons ainsi le traité de Hintze, qui commence par ne donner que les notations Bravais, passer au cours des longues vicissitudes de son

1) Z. Kristallogr. 24 (1895).

achèvement d'abord par une phase intermédiaire, où Bravais et Miller sont donnés conjointement, puis arriver à un stade où l'on ne connaît plus que Miller. Il est vrai que, depuis la mort de Hintze, ce traité s'est achevé dans l'incohérence, et que certains de ses chapitres sont de telle nature<sup>1)</sup> qu'on ne peut tirer de l'ensemble aucune conclusion ferme.

D'autre part, il faut reconnaître que la prédominance des recherches structurales de ces dernières années a puissamment aidé à la reprise de vogue de la notation rhomboédrique à trois caractéristiques, comme étant mieux en rapport avec le réseau rhomboédrique, caractérisé au point de vue géométrique par l'angle plan ( $\alpha$ ) du rhomboèdre primitif, et au point de vue dimensions du réseau par la longueur absolue de l'arête de ce rhomboèdre. Il va sans dire que pour les cristaux sénaires la cristallographie macroscopique se sert toujours du rapport d'axes  $a:c$ . Mais cette dualité dans les notations, justifiée théoriquement, entraîne des conséquences gênantes, dont le phénomène nouveau de la syntaxie<sup>2)</sup> souligne le caractère illogique.

La syntaxie n'est connue jusqu'ici que dans le système hexagonal *sensu vasto*. Si rien n'empêche d'ailleurs qu'un phénomène analogue ne se trouve un jour réalisé dans un autre système, il y manquerait toujours un des caractères les plus saillants de la syntaxie hexagonale, qui est le passage facile de la même substance chimique d'un réseau rhomboédrique à un réseau sénaire et *vice versa*. Il semble que la nature se soit plu à souligner que l'opposition apparente de ces deux réseaux n'implique pas du tout une différence fondamentale, et veuille justifier l'idée des premiers cristallographes qui ne voyaient dans la «symétrie» rhomboédrique rien d'autre qu'une hémiedrie du système hexagonal. A mon avis le phénomène si curieux exhibé par la coquimbite, le carborundum et la parisite ramènent invinciblement à cette conception de l'unité fondamentale des «systèmes» ternaire et sénaire, et montre qu'il est illogique d'employer, pour noter leurs formes cristallines, des principes foncièrement différents.

Sans doute pourrait-on, en suivant v. Fedorow, résoudre la question en n'employant partout que le système de Miller. Mais je crois que personne ne voudra plus se résigner à l'emploi, pour les cristaux sénaires, d'une méthode de notation qui ne permet pas de désigner par les mêmes

1) J'attire particulièrement l'attention sur le chapitre traitant des carbonates basiques (azurite, malachite etc.).

2) Bull. Soc. franç. Minéral. 58 (1935). — Voir aussi Z. Kristallogr. 91 (1935) 1.

caractéristiques toutes les faces d'une même forme cristalline. Il ne reste donc que la notation Bravais. Avant de montrer les multiples avantages pratiques de la notation à quatre caractéristiques, je crois devoir souligner que, même théoriquement, cette solution s'impose par le seul fait de l'existence du phénomène de syntaxie.

On sait, Groth et de Souza-Brandão ayant suffisamment insisté sur ce point, que le principal défaut de la notation Miller pour les cristaux rhomboédriques est de ne pas faire état de l'axe vertical, direction évidemment privilégiée, au double point de vue géométrique et optique. Aucune des trois caractéristiques de Miller ne donne, au sujet de cette direction privilégiée, la moindre indication géométrique. Tant qu'on pouvait considérer les »systèmes« ternaire et sénaire comme totalement indépendants, ceci n'avait guère d'inconvénient pratique, si ce n'est didactique. Mais nous avons vu qu'un des caractères essentiels de la syntaxie était au contraire de faire apparaître une interdépendance très stricte des deux genres de réseaux, mise en évidence par le rapport rigoureusement rationnel existant entre les paramètres  $c/a$  des deux (ou trois) modes syntaxiques, l'un au moins de ceux-ci étant rhomboédrique. Pour l'apercevoir, il faut évidemment donner à ce dernier des paramètres comparables à ceux des modes sénaires, exprimer par conséquent un réseau rhomboédrique sous la forme hexagonale, par  $c/a$ . Ceci implique logiquement l'emploi de la forme sénaire pour les notations cristallographiques rhomboédriques.

En effet, on a vu que l'aspect seul des notations Bravais permettait d'attribuer, sans difficulté aucune, telle ou telle des formes d'un complexe syntaxique à l'un ou l'autre de ses modes. Dans le carborundum, par exemple, le mode rhomboédrique ne possède que des notations se simplifiant par quintuplement de l'axe  $c$  de Baumhauer, mais on ne pourrait pas s'apercevoir de ce fait si l'on employait la notation Miller, qui ne permet aucune comparaison entre les modes sénaire et ternaire. Il est évident que pour exprimer les caractères morphologiques des trois modes du carborundum, il est éminemment illogique de parler pour l'un de l'angle  $\alpha$ , pour les autres du rapport  $c/a$ , aucune confrontation des diverses modifications de la même substance n'étant possible avec des méthodes d'expression géométrique si étrangères l'une à l'autre.

Dans un autre ordre d'idées, la nécessité de faire apparaître la notion de l'axe vertical dans les notations rhomboédriques saute aux yeux. J'ai montré dans un précédent mémoire<sup>1)</sup> combien souvent les

1) Bull. Soc. franç. Minéral. 57 (1934) 186.

éléments cristallographiques péchaient contre la loi de rationalité simple des indices, en faisant voir d'ailleurs que l'étude aux rayons X poussait au redressement de ces erreurs, que des considérations purement cristallographiques auraient dû suffire à faire éviter. La simple inspection des formes de la leadhillite, par exemple, prouve avec évidence que les paramètres habituels sont mal choisis, la forme même de notations Miller telles que: (814) (834) (854) (438) (4.1.12) (4.5.12) (818) (414) (434) (454) invitant à la simplification par quadruplement de la deuxième caractéristique, ou, ce qui revient au même, par la division par 4 des deux autres. Les minéraux rhomboédriques ne sont pas à l'abri de l'attribution d'éléments inadéquats, mais ce fait ne peut être mis en évidence que par les notations Bravais, et non par celles de Miller. On se souvient peut-être que, pour la dolomite, j'ai montré que la cristallographie géométrique était d'accord avec le postulat de l'étude radiographique, qui donne à la maille élémentaire la forme, non pas du rhomboèdre de clivage, mais du rhomboèdre (4041), à axe vertical quadruple. Rien évidemment ne permet de s'en apercevoir avec les notations Miller, qui sont simplement anormalement compliquées, tandis qu'avec les notations Bravais le fait apparaît immédiatement, les trois premières caractéristiques des formes typiques les plus importantes du minéral étant des multiples de 4, donc simplifiables par quadruplement de la quatrième caractéristique, celle qui se rapporte à l'axe vertical.

M. Müllbauer, qui rend compte dans Hintze de mes observations sur les cristaux de Rar-el-Anz, dit que j'obtiens par l'artifice indiqué une grande simplification des notations Bravais, comme si cette transformation n'avait pas le même effet sur les notations Miller. Ces dernières se simplifient naturellement aussi considérablement, mais cette simplification ne peut s'opérer directement par multiplication ou division, par un facteur constant quelconque, d'une ou de deux des trois caractéristiques.

Passons maintenant aux avantages purement pratiques des notations à quatre caractéristiques. Chose curieuse, aucun manuel, aucun traité de cristallographie ne les a jamais énumérés; ils sont pratiquement ignorés de la grande majorité des cristallographes.

On sait tout d'abord que, pour exprimer l'ensemble des faces d'une forme, donc pour donner le symbole d'une forme cristalline, on emploie généralement celle des notations de face individuelle qui donne à la troisième caractéristique le signe négatif, soit en général (*hikl*)<sup>1)</sup>. Le

1) L'accolade { } qu'on employait autrefois au lieu de la parenthèse ( ) n'est plus guère usitée pour des raisons typographiques.



symbole de face selon Bravais donne du reste toujours à au moins une des trois premières caractéristiques le signe —.

Pour les notations des corps sénaires il n'y a aucune raison de changer les habitudes, et leurs notations resteront donc (*hikl*). Mais pour faciliter les opérations qui seront expliquées plus loin, particulières au «système» rhomboédrique, il est commode de supprimer, dans le symbole de forme, le signe négatif de la troisième caractéristique. Pure convention à admettre, et qui pourrait servir à différencier du premier coup d'œil les notations rhomboédriques des notations sénaires. Dans tout ce qui va suivre, j'emploierai les notations (*abcd*) en supprimant tout signe négatif, mais en gardant immuable, ainsi que l'implique l'idée de symbole de forme, l'ordre que montrent les caractéristiques pour les faces du sextant «à droite, en haut, devant». La pyramide sénaire di-hexagonale (21 $\bar{3}$ 1) se décompose donc en deux scalénoèdres (2131) et (1231), direct et inverse, sans signe.

On a alors, pour différencier immédiatement les diverses catégories de formes (pour l'ensemble desquelles  $a + b$  est toujours  $= c$ ), les schémas suivants:

Les prismes ont. . . . .  $d = 0$   
 les rhomboèdres directs . . . . .  $b = 0$   
 les rhomboèdres inverses. . . . .  $a = 0$   
 les isoscéloèdres. . . . .  $a = b$ .

Toutes les autres formes sont des scalénoèdres, les directs ayant  $a > b$ , les inverses  $a < b$ .

Dans la grande zone transversale  $b^1pd^1$ :

les scalénoèdres entre  $b^1$  et  $p$  ont  $b + c = d$   
 les scalénoèdres entre  $p$  et  $d^1$  ont  $b + d = a$ .

Ce tableau met en évidence un des avantages des notations Bravais: celui de permettre la différenciation à première vue de toutes les catégories de formes, ce que la notation Miller ne permet pas. Mais il permet surtout de comprendre immédiatement l'intérêt pratique très grand qu'il y a à trouver, dans la quatrième caractéristique, un chiffre permettant d'employer directement, pour toutes les zones passant par la base (0001), la règle de la tangente. Par exemple, la tangente de l'angle avec la base des formes (1014), (2134), (1.1.2.12), (1568) est égal à la tangente de l'angle basal de (1011), (2131), (1123), (1562) respectivement, divisée par 4.

Non seulement on ne peut pas, avec la notation Miller, distinguer à première vue un scalénoèdre d'un isoscéloèdre, mais on ne peut trouver aucune relation entre les scalénoèdres et les rhomboèdres conjugués, qu'il

est souvent pratiquement utile de connaître. De plus, la position très variable du signe négatif dans les symboles de forme Miller facilite beaucoup les erreurs et les fautes d'impression.

Tout scalénoèdre est conjugué à 6 rhomboèdres, trois »tangents« et trois »inscrits«. Les tangents sont ceux qui tronquent les deux arêtes culminantes, et celui qui tronquerait l'arête complémentaire à l'arête latérale. Les rhomboèdres inscrits sont les inverses doubles des tangents. Pour  $d^1$  (2131) par exemple, les six rhomboèdres conjugués sont les suivants:

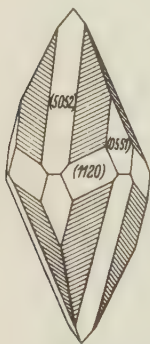


Fig. 1.

Arête obtuse (directe).

Rh. tangent: (5052)

Rh. inscrit: (0551)

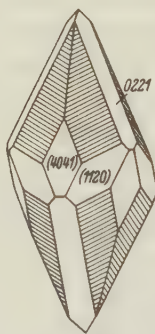


Fig. 2.

Arête aiguë (inverse).

Rh. tangent: (0221)

Rh. inscrit: (4041)

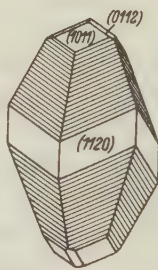


Fig. 3.

Arête latérale.

Rh. tangent: (0112)

Rh. inscrit: (1011)

Les formules permettant d'obtenir immédiatement, en partant de la notation  $(abcd)$  du scalénoèdre, la notation  $(a'b'c'd')$  des rhomboèdres inscrits sont les suivantes:

Rhomboèdre inscrit de l'arête directe:  $b'$  et  $c' = a + c$ ,  $d' = d$

» » » » inverse:  $a'$  et  $c' = b + c$ ,  $d' = d$

» » » » latérale

pour un scalénoèdre direct:  $a'$  et  $c' = a - b$ ,  $d' = d$

» » » » inverse:  $b'$  et  $c' = b - a$ ,  $d' = d$

Les rhomboèdres tangents sont simplement inverses des inscrits avec une quatrième caractéristique double:

Ainsi, pour (1562), les rhomboèdres inscrits sont (0772), (11.0.11.2), (0221)  
et les rhomboèdres tangents (7074), (0.11.11.4), (1011)

pour (6284), les rhomboèdres inscrits sont: (0.14.14.4) (10.0.10.1) (4041)  
» » tangents sont: (7071), (0551), (0221)

Il va de soi, et les figures ci-dessus le montrent, qu'il existe pour chaque arête de scalénoèdre une zone réunissant les deux faces intéressées de ce scalénoèdre avec les rhomboèdres tangent et inscrit, et avec le prisme  $d^1$  (1120), ce dernier faisant angle droit avec le rhomboèdre tangent. On verra plus loin le très grand intérêt de ce fait au point de vue des calculs cristallographiques.

Il importe maintenant d'introduire une relation intéressante. Pour toutes les formes d'un corps typiquement rhomboédrique exprimées par le symbole ( $abcd$ ), l'équation suivante doit se vérifier :

$$a + c + d = 3n,$$

$n$  pouvant prendre n'importe quelle valeur entière. Autrement dit, la somme  $a + c + d$  doit être un multiple de 3. Sinon, la forme est irrégulière. Pour donner alors à la forme en question sa vraie place hiérarchique dans l'ordre d'importance des formes du corps étudié, ses quatre caractéristiques sont à tripler. Ceci ressort d'une particularité du réseau rhomboédrique pour l'explication de laquelle je renvoie aux mémoires magistraux et aux leçons de G. Friedel. Il serait très désirable que cette règle fût suivie en toute occasion, et que pour un corps rhomboédrique le prisme de première position et la base fussent toujours écrits (3030) et (0003). Des deux scalénoèdres égaux, résultant du dédoublement de la pyramide dihexagonale (21 $\bar{3}$ 1), le direct s'écrit (2131), l'inverse (3693); au contraire, les formes provenant de (21 $\bar{3}$ 2) prendront les symboles (6396) et (1232). D'une façon absolument générale, dans un corps rhomboédrique, de deux formes égales, l'une directe, l'autre inverse, seule existe celle dont la somme  $a + c + d$  est un multiple de 3. Ceci est rigoureux pour les formes importantes<sup>1)</sup>. Dans les formes secondaires de corps à cristaux compliqués, les formes de l'autre orientation peuvent apparaître, mais avec une importance très diminuée qu'exprime bien le symbole trois fois plus compliqué.

Le phénomène va encore plus loin que ne l'impliquerait la règle stricte. En effet, des formes irrégulières comme (0333) et (6063) sont encore relativement simples par rapport à d'autres formes voisines, mais régulières. Ainsi, dans la calcite, le rhomboèdre (0333), inverse du rhomboèdre de clivage, est relativement simple, même dans sa notation triplée, par rapport aux formes voisines (0554), (0445) et surtout (0778) et (0887). Elle est cependant beaucoup plus rare que ces formes plus compliquées, mais régulières. Ainsi la forme (3693), inverse du scalénoèdre universellement commun (2131), est beaucoup plus simple que

1) Sauf parfois pour la forme (0333), inverse de (1011), qui est assez commune dans la phénacite, et relativement importante dans la tourmaline de Ceylon.

les formes voisines régulières (5.11.16.6), (3.8.11.4), (6.14.20.7), (7.17.24.8). Or ces formes compliquées existent avec des faces larges et excellentes, notamment dans les gisements du Lac Supérieur; mais (3693) = (1234) est inconnu partout. C'est comme si le réseau rhomboédrique avait horreur des formes irrégulières et les admettait difficilement, même à la place subalterne où les relègue le triplement des notations que le réseau leur inflige.

Ce fait permet de dire immédiatement, à la première inspection de la liste des formes, si un corps appartenant au «système trigonal» de Groth a un réseau rhomboédrique ou un réseau sénair. On voit par exemple d'emblée que le quartz ne peut pas être rhomboédrique, et que le terme de rhomboèdre encore souvent appliqué à ses faces terminales est erroné: ce sont des héli-isoscéloèdres sénaires. Non seulement ceci est prouvé par le développement équivalent ou presque de (10 $\bar{1}$ 1) et (01 $\bar{1}$ 1) mais aussi par l'existence dans la même zone de formes comme (50 $\bar{5}$ 3), (20 $\bar{2}$ 1), (30 $\bar{3}$ 1), (40 $\bar{4}$ 1) par exemple, ou (31 $\bar{4}$ 1) (41 $\bar{5}$ 1) (51 $\bar{6}$ 1), ce qui est absolument contraire au régime rhomboédrique. L'importance de (41 $\bar{2}$ 1) en est une autre preuve.

La différence entre les séries primaires de complication dans les «systèmes» sénair et rhomboédrique est très caractéristique, et directement expliquée par le fait que, dans le deuxième cas, le prisme de premier ordre et la base sont en réalité des formes «irrégulières», d'importance diminuée. Dans un cristal hexagonal, les pyramides *b* s'écrivent, dans l'ordre d'importance:

(10 $\bar{1}$ 1) (10 $\bar{1}$ 2) (10 $\bar{1}$ 3) (10 $\bar{1}$ 4) (10 $\bar{1}$ 5),

parce que la base, pôle de la zone, s'écrit (0001). Dans un corps rhomboédrique au contraire, où la base est (0003), la série primaire des rhomboèdres directs s'écrit:

(1011) (1014) (1017) (1.0.1.10) vers la base, et

(1011) (4041) (7071) (10.0.10.1) vers le prisme, la série secondaire comportant, dans ce deuxième sens, (5052) (11.0.11.2) (17.0.17.2), et (2021) n'apparaissant que dans la série tertiaire sous la forme de (6063).

Pour obtenir l'ordre d'importance dans la zone des rhomboèdres inverses, il suffit de partir de (1011) vers la base inférieure (000 $\bar{3}$ ), ce qui donne par additions successives, le retrait indiquant l'ordre de succession des opérations:

(4011)		(000 $\bar{3}$ )
	(101 $\bar{2}$ )	
	(202 $\bar{1}$ )	(101 $\bar{5}$ )
(3030)	(303 $\bar{3}$ )	(2027)
(4041)	(505 $\bar{1}$ ) (505 $\bar{4}$ )	(4045) (1018)



Il ressort de ce tableau que les particularités du réseau rhomboédrique donnent à (101 $\bar{2}$ ) et à (202 $\bar{1}$ ) la qualité de formes de base dans le développement des séries dont les pôles sont (0003) et (3030), et qu'entre ces deux formes de base se développe une série symétrique dépourvue de pôle, où la forme primaire (3033), n'étant pas régulière, est d'importance moindre que ses voisines de seconde et même de troisième complication.

La même différence due au réseau se remarque dans les zones allant de (1011) à (0110). Conformément à la grande importance du prisme de première position dans le système sénénaire, ces zones y sont importantes, et primaires simples. Aussi bien dans le quartz que dans l'apatite et le beryl, on les voit composées primordialement des formes suivantes:

(10 $\bar{1}$ 1) (11 $\bar{2}$ 1) (12 $\bar{3}$ 1) (13 $\bar{4}$ 1) (14 $\bar{5}$ 1) (15 $\bar{6}$ 1) . . . . . (01 $\bar{1}$ 0)

Dans les corps rhomboédriques, où le prisme de première position est d'importance secondaire et s'écrit (0330), la zone en question, du reste elle aussi d'importance diminuée, est:

(1011) (1341) (1671) (1.9.10.1) . . . . . (0330)

La règle rhomboédrique de l'impossibilité ou de la grande rareté d'une coexistence de deux formes égales, mais de signe opposé, est confirmée par une exception apparente. On constate que dans la calcite comme dans la pyrrargyrite, les couples (4153) (1453) et (5273) (2573) existent tous deux, et sans grande différence d'importance entre les formes composant ces couples. Mais la vérification par la relation  $a + c + d = 3n$  montre que toutes ces formes sont régulières. On établit ainsi la règle secondaire suivante: les formes en zone entre un prisme »régulier« et la base sont régulières dans leurs formes tant directe qu'inverse quand leur quatrième caractéristique est un multiple de 3, et seulement dans ce cas. Les prismes dihexagonaux les plus simples du réseau rhomboédrique sont, dans l'ordre d'importance: (4150), (5270), (7180), série très différente de la série sénénaire: (2130), (3140), (3250).

La relation de vérification d'une forme rhomboédrique n'est jamais appliquée, car personne ne semble la connaître. Dans bien des cas cependant son application éviterait des erreurs. L'une des plus amusantes, parce qu'elle se trouve dans un exemple de calcul cristallographique du traité de Klein<sup>1)</sup>, mérite d'être signalée et expliquée. Klein a mesuré un beau cristal de pyrrargyrite de Freiberg, sur lequel il a déterminé de nombreuses formes, entre autres  $m(5.10.15.8)$  et  $x(3698)$ . Ces deux formes nouvelles et jamais retrouvées ailleurs, mais admises comme

1) Klein, C., Kristallberechnung 1876, 373.

parfaitement établies par tous les minéralogistes qui se sont occupés de la question, sont irrégulières, la somme  $a + c + d$  n'étant pas un multiple de 3, et par conséquent improbables. Pour les contrôler, j'ai remesuré le cristal de Klein, qui appartient à la collection de Strasbourg, et il m'a été facile de constater qu'il y a effectivement erreur, que les deux formes en question sont en réalité (4.9.13.7) et (3587), nouvelles du reste toutes deux pour le minéral, mais régulières. C'est la seule apparition connue de (3587) dans la pyrargyrite, tandis que dans la proustite cette forme est une des plus importantes du tableau.

L'erreur de Klein provient de ce fait qu'ayant cru voir que les arêtes des trois scalénoèdres en zone  $mdx$  étaient horizontales, il a simplement employé le principe de la tangente pour calculer  $m$  et  $x$  d'après leur angle avec  $d$  (1232), et par conséquent avec la base. En réalité ces arêtes ne sont horizontales que d'une façon approchée, non vérifiable d'ailleurs puisque ni la base, ni le prisme (1230) n'existent dans le cristal. Si Klein avait connu la relation de vérification, l'irrégularité des notations de ses deux formes l'aurait frappé et il aurait sans doute corrigé son erreur, bien malencontreuse, puisque l'exemple de calcul qu'il donne se trouve être un exemple à ne pas suivre.

Une autre erreur plus vénielle que je saisis l'occasion de corriger est celle de Groth, dans la pyrargyrite également. Là aussi, j'ai pu remesurer les cristaux originaux, qui sont toujours un ornement de la collection de Strasbourg. Groth<sup>1)</sup> a déterminé le rhomboèdre nouveau (5056), irrégulier, sur les magnifiques cristaux atteignant presque 15 mm de diamètre d'un gros échantillon d'Andreasberg<sup>2)</sup>. Au dessus des larges faces de  $p$  (1011) ces cristaux ont effectivement presque tous de petites, mais excellentes faces d'un rhomboèdre direct, souvent même de deux. Les mesures sont parfaites, mais rendues très difficile par le volume et le poids du gros échantillon, que ni Groth ni moi n'avons voulu déparer en en détachant un cristal. Après les plus grandes difficultés de fixation et de centrage, j'ai pu arriver à mesurer deux zones, avec les résultats suivants:

$p$ (1011)	mes. 0°	mes. 0°	calc. 0°
(13.0.13.16)	» 5°45'	» 5°47'	» 5°49'
(7.0.7.10)	» 9°38'	» 9°42'	» 9°48'

$$(1011) (5056) \text{ calc.} = 5^\circ 8'.$$

1) Groth, P., Mineraliensammlung, p. 63.

2) Ces cristaux présentent un caractère curieux que Groth ne mentionne pas: ils sont revêtus, sur toute leur partie prismatique, d'une armure épaisse de cristaux de mispickel orientés parallèlement entre eux et disposés exactement comme ceux des périmorphoses de pyrrhotine de Kisbanya.

La méprise de Groth provient probablement d'une erreur de lecture de son cahier de mesures, où il a lu sans doute  $5^{\circ}4'$  au lieu de  $5^{\circ}47'$ . Dans le cas présent, la relation de vérification n'est pas très utile, car (13.0.13.16) n'est pas considérablement plus simple que (15.0.15.18), qui est la notation régulière de (5056). Cependant elle sert à détruire l'avantage illusoire de la notation (5056), plus simple en apparence seulement.

Je me suis beaucoup occupé des argents rouges, sur lesquels j'ai de très nombreux renseignements inédits, que je me demande si je publierai jamais. Mais je crois intéressant de dire ici que sur les 130 formes environ que j'ai établies ou vérifiées par des mesures personnelles dans la pyrargyrite, 14 seulement sont irrégulières:

(2130) (1121) (3034) (3032) **(2132)** (7.4.11.8) **(5386)** (7.5.12.10)  
**(4376)** (4261) (1451) (1561) (2792) (7.17.24.4).

Toutes sont très rares, sauf (2130) (2132) et (1561). Les cinq formes soulignées appartiennent à la zone anormale (2132) (1122), très caractéristique d'un type de la pyrargyrite d'Andreasberg seulement.

Je voudrais encore attirer l'attention sur les avantages des notations rhomboédriques Bravais au point de vue du calcul cristallographique. J'en ai déjà rappelé un incidemment plus haut.

On sait combien les calculs sont fastidieux dans le cas de l'emploi des quatre axes hexagonaux, et bien plus encore dans le cas des trois axes rhomboédriques. Les notations Bravais, dans la forme que je préconise, c'est à dire sans signe négatif sur la 3<sup>me</sup> caractéristique, permettent l'emploi immédiat des formules si simples du calcul orthorhombique. Dans le quadrant de droite, devant, en haut, seul pratiquement envisagé par le calcul, on obtient par une formule très simple la transformation des notations Bravais en notations à 3 caractéristiques, rapportant les formes rhomboédriques (ou hexagonales) à trois axes orthogonaux, donnant un paramètre  $b = 1$ , un paramètre  $a$  invariable = 1,7320, et un paramètre  $c$  variant pour chaque espèce, et donné par la formule

$$c = \text{tang } (0001) (1122).$$

Les notations orthorhombiques ( $efg$ ) s'obtiennent, à partir des notations Bravais simplifiées, par la relation suivante:

$$\{efg\} = \{(a + c)bd\} \quad \text{et vice-versa: } \{abcd\} = \{(e - f)2f(e + f)2g\}$$

Exemples: (2243) devient (623)

(1014) » (102)

(0114) » (114)

(2131) » (511)

(1231) » (421)

Si l'on veut introduire dans le calcul les formes appartenant au même quadrant orthorhombique »à droite devant«, mais au sextant hexagonal »à droite de côté«, c'est à dire les isoscéloèdres (devenus des brachydomes) et les scalénoèdres entre ces isoscéloèdres et les rhomboèdres inverses (devenus des octaèdres ( $hhl$ )), on intervertit  $b$  et  $c$  dans la notation ( $abcd$ ) et l'on donne le signe — à la première caractéristique :

$$\begin{array}{ccc} (\bar{2}423) & \text{devient} & (043) \\ (\bar{1}321) & \text{»} & (131) \end{array}$$

Autrement dit: on leur laisse leur notation de face individuelle en supprimant le signe — de la 3<sup>me</sup> caractéristique, et on leur applique alors exactement la même relation que ci-dessus.

Pour le calcul complet des incidences d'un corps sénéaire ou ternaire, cette méthode de calcul est la plus rapide de beaucoup. Elle est très commode aussi pour la détermination de la notation d'une forme d'après les mesures, ou pour la vérification d'un angle isolé quelconque. Comme exemple, je vais prendre précisément la vérification de la concordance des mesures de Klein avec le calcul pour les notations que je mets à la place des siennes, dans la Pyrargyrite.

On se souvient que Klein a déterminé ses deux formes (3698) et (5.10.15.8) par une seule incidence, celle que font leurs faces avec la face tangente de (1232), en assumant que les arêtes en question sont horizontales. Il communique les mesures suivantes:

$$\begin{array}{ll} (1232) (5.10.15.8) & = 6^{\circ}6' \\ (1232) (3698) & = 8^{\circ}14' \end{array}$$

Les notations vraies, déterminées par les angles des faces en question avec  $d^1$  (1120), sont (3587) et (4.9.13.7). Leurs notations rhombiques sont (11.5.7) et (17.9.7). Le paramètre  $c$  de la pyrargyrite, qui est 0,7893, donne à l'angle (001) (011) la valeur  $38^{\circ}17'$  ( $= (1122) (0001)$ ).

La formule donnant l'angle de deux faces rhombiques quelconques  $A$  et  $B$  est:

$\cos AB = \cos (100)A \cos (100)B + \sin (100)A \sin (100)B \cos (\varphi^A - \varphi^B)$   
où  $\varphi^A$  et  $\varphi^B$  sont les angles avec la base des brachydomes en zone avec  $A$  et  $B$  d'une part et (100) de l'autre, soit tout simplement de ceux qui ont les mêmes 2<sup>me</sup> et 3<sup>me</sup> caractéristiques que les formes  $A$  et  $B$ .

L'angle avec (100) est donné par la formule:

$$\text{tang } (100) (efg) = g/e \frac{\text{cotang } 38^{\circ}17' \text{ tang } 60^{\circ}}{\cos (001) (0fg)}.$$



Les brachydomes correspondant aux trois formes entrant en ligne de compte sont (057), (011) et (097), dont l'angle avec la base se calcule par la règle de la tangente:

$$\text{tang } (001) (057) = 5/7 \text{ tang } (001) (011).$$

Deux calculs extrêmement simples, le premier pour les formes (11.5.7) et (211), le second pour (17.9.7) et (211), donnent en cinq minutes, pour les angles cherchés, les valeurs  $6^{\circ}9'$  et  $8^{\circ}13'$ . On voit que la concordance des angles calculés, pour les notations corrigées, avec les mesures de Klein, ne saurait être meilleure. D'autre part, on voit aussi l'avantage considérable de l'emploi, dans les calculs, des notations orthorhombiques, si aisément déduites des notations Bravais, à peine modifiées par la suppression du signe —.

Les notations Bravais simplifiées par la suppression du signe permettent encore un autre genre de calcul extrêmement précieux pour les cristaux rhomboédriques, calcul qui n'est enseigné par aucun manuel. C'est celui qui applique la règle de la tangente dans toutes les zones passant par le prisme de deuxième espèce, et permet de calculer de cette façon les angles caractéristiques de tout scalénoèdre.

Soit la zone  $pe^1d^1$ , (1011) (0221) (1210), avec les faces intermédiaires les plus importantes<sup>1)</sup>:

$$(10\bar{1}1) (22\bar{4}3) (12\bar{3}2) (14\bar{5}3) (02\bar{2}1) (\bar{1}6\bar{5}2) (\bar{1}4\bar{3}1) (\bar{2}6\bar{4}1) (\bar{1}2\bar{1}0).$$

En divisant, dans chacune de ces notations, de forme générale ( $efgh$ ), la

1) A ce propos il n'est pas inutile de rappeler qu'on obtient la série complète des formes de n'importe quelle zone, jusqu'à l'infini, en additionnant simplement les caractéristiques de deux formes voisines, suivant le schéma:

$$\begin{array}{ccccccc} (1011) & & & & & & (0221) \\ & & & (1232) & & & \\ & & (2243) & & (1453) & & \\ (3254) & & (3475) & & (2685) & & (1674) \end{array}$$

Cette règle, familière à tous ceux qui mesurent et calculent beaucoup et s'intéressent à la hiérarchie des formes cristallines, est ignorée d'un très grand nombre de gens, même très ferrés en cristallographie théorique. J'ai pu m'en assurer avec étonnement de nombreuses fois.

Il est souvent beaucoup plus simple de faire deux séries d'additions, au lieu du petit calcul bien connu, pour déterminer la notation de la face appartenant à deux zones données, et surtout dans le cas de notations Bravais. Soit par exemple à déterminer la notation de la face qui se trouve à la fois dans les zones (1011) (2131) et (4041) (1232). Si l'on dispose les faces extrêmes des deux zones suivant le schéma suivant, l'une au dessous de l'autre avec un espace suffisant,

deuxième caractéristique par la quatrième, on obtient les quotients suivants; que j'appellerai quotients zonaires:

$$f/h = 0 \quad 2/3 \quad 1 \quad 4/3 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 6 \quad \infty.$$

Comme les deux formes extrêmes sont à angle droit, la règle de la tangente est applicable, et l'angle de chacune des faces avec (1011), pôle de la zone, est donné par la formule:

$$\text{tang } (10\bar{1}1) (efgh) = f/h \text{ tang } (10\bar{1}1) (12\bar{3}2) \text{ ou bien:} \\ f/2h \text{ tang } (10\bar{1}1) (02\bar{2}1).$$

L'angle (1011) (0221), égal à la moitié de l'angle culminant du rhomboèdre (0221), est donné par la formule:

$$\sin (1011) (0221) = \sin (0001) (0221) \cos 30^\circ.$$

On voit que le calcul de la zone en question donne l'angle de l'arête obtuse pour les scalénoèdres entre (10 $\bar{1}$ 1) et (2243), de l'arête aiguë pour les scalénoèdres entre (2243) et (02 $\bar{2}$ 1), de l'arête latérale pour ceux entre (02 $\bar{2}$ 1) et (1 $\bar{2}$ 10).

Pour une zone dont le pôle est un rhomboèdre inverse, c'est non pas  $f/h$  dans la notation générale qui donne le quotient zonal, mais  $e/h$ :

$$(01\bar{1}2) (12\bar{3}5) (11\bar{2}3) (21\bar{3}4) (10\bar{1}1) (4\bar{1}32) (3\bar{1}21) (5\bar{2}31) (2\bar{1}10) \\ 0 \quad 1/5 \quad 1/3 \quad 1/2 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 5 \quad \infty$$

ou  $g/h$ :

$$(1\bar{1}02) (3\bar{2}15) (2\bar{1}13) (3\bar{1}24) (10\bar{1}1) (31\bar{4}2) (21\bar{3}1) (32\bar{5}1) (11\bar{2}0) \\ 0 \quad 1/5 \quad 1/3 \quad 1/2 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 5 \quad \infty$$

Dans tous les cas, le dénominateur de ce quotient est la quatrième caractéristique, l'emplacement de celle qui sert de numérateur étant donné par la position du chiffre 2 dans la notation du prisme.

Veut-on par exemple calculer l'angle des trois arêtes du scalénoèdre (4.9.13.7), on déterminera d'abord, par les relations données p. 102, les six rhomboèdres conjugués, inscrits et tangents:

$$\begin{array}{ll} (1011) & (4041) \\ (4153) & \\ (3142) & \\ & (5273) \\ (5273) & \\ (2131) & (1232) \end{array}$$

et qu'on additionne leurs caractéristiques, en continuant ensuite la série par addition au nouveau symbole de celui d'une des faces extrêmes, jusqu'à ce qu'on obtienne le même symbole dans les deux zones, on s'aperçoit qu'il suffit de trois additions pour trouver la notation cherchée, soit (5273). Dans les schémas ci-dessus, le retrait vers la droite ou vers le bas indique l'ordre de succession des opérations.

- Arête directe (aiguë): (0.17.17.7) et (17.0.17.14)  
 » inverse (obtuse): (22.0.22.7) et (0.11.11.7)  
 » latérale: (0557) et (5.0.5.14)

On disposera ensuite une colonne verticale pour chacune des trois zones, les termes extrêmes étant, dans les trois cas, le rhomboèdre tangent et le prisme  $d^1$ . Les formes intermédiaires s'obtiendront en additionnant aux caractéristiques du rhomboèdre tangent celles du prisme, autant de fois, en simplifiant s'il y a lieu, qu'il le faut pour obtenir la notation (4.9.13.7) et celle du rhomboèdre inscrit:

Pour l'arête directe (aiguë) de (4.9.13.7), on écrira l'un au dessous de l'autre, en laissant un large intervalle, le rhomboèdre tangent et le prisme  $d^1$ , avec leur notation Bravais de face individuelle, et non pas avec le symbole de forme ( $abcd$ ) immuable employé plus haut, et on fera la première addition, qui donne (16.2.18.14), simplifiable en (8197), notation qu'on inscrira entre les deux extrêmes<sup>1)</sup>. Puis on ajoutera à (8197) autant de fois (1210) qu'il le faudra pour obtenir d'abord (4.9.13.7), puis le rhomboèdre inscrit (0.17.17.7). Dans la colonne suivante on fera le quotient zonal  $f/h$ . On calculera l'angle avec la base de (0.17.17.7) =  $65^\circ 41'$  puis l'angle de son arête culminante, dont la moitié est égale à l'angle avec (17.0.17.14):  $52^\circ 7'$ , valeur qu'on inscrit dans la troisième colonne. La tangente de cet angle, divisée par le quotient zonal 17/7, donne l'angle fondamental 17/7, donne l'angle fondamental de la zone:  $27^\circ 53'$ , qu'on inscrit en face de la notation de la forme dont le quotient zonal est 1. La tangente de cet angle, multipliée par le quotient de n'importe quelle face de la zone, fournit l'angle de cette face avec celle du rhomboèdre tangent; donc, pour (4.9.13.7):

17.0.17.14	0	$0^\circ$ —
25.1.26.21	$\frac{1}{21}$	$1^\circ 26'$
8 1 9 7 [=16.2.18.14]	$\frac{1}{7}$	$4^\circ 49'$
7.3.10.7	$\frac{3}{7}$	$12^\circ 47'$
6.5.11.7	$\frac{5}{7}$	$20^\circ 42'$
5.7.12.7	1	$27^\circ 53'$
4.9.18.7	$\frac{9}{7}$	$34^\circ 14'$
3.11.14.7	$\frac{11}{7}$	$39^\circ 44'$
2.13.15.7	$\frac{13}{7}$	$44^\circ 30'$
1.15.16.7	$\frac{15}{7}$	$48^\circ 35'$
0.17.17.7	$\frac{17}{7}$	$52^\circ 7'$
1.19.18.7	$\frac{19}{7}$	$55^\circ 9'$
1 2 1 0	$\infty$	$90^\circ$ —

$\frac{9}{7} \text{ tang } 27^\circ 53' = \text{tang } (4.9.13.7) (17.0.17.14)$ . Cet angle est  $34^\circ 14'$ , l'arête directe (aiguë dans ce cas) est donc  $68^\circ 28'$ .

Pour (8197), il faut multiplier tang  $27^\circ 53'$  par  $\frac{1}{7}$ , pour (25.1.26.21) par  $\frac{1}{21}$ , pour (1.19.18.7) par  $\frac{19}{7}$  etc.

1) Il n'a sans dire que la disposition en escalier du tableau ci-dessous est faite pour en faciliter la compréhension, en indiquant l'ordre des opérations. Dans la pratique, les notations s'écrivent naturellement verticalement l'une au dessous de l'autre.

Les deux autres zones peuvent se calculer graphiquement de façon identique.

En combinant ces relations avec celles développées page 102, on obtient, pour les trois arêtes de n'importe quel scalénoèdre ( $abcd$ ) des formules très simples, où  $\mathcal{E}$  représente<sup>1)</sup> l'arête culminante directe («positive»),  $\Psi$  l'arête culminante inverse («négative»),  $Z$  l'arête latérale, et  $\alpha, \alpha', \alpha''$  l'angle du rhomboèdre inscrit avec le rhomboèdre tangent.

Voici ces formules :

$$\operatorname{tg} \frac{1}{2} \mathcal{E} = \frac{b}{a+c} \operatorname{tg} \alpha$$

$$\operatorname{tg} \frac{1}{2} \Psi = \frac{a}{b+c} \operatorname{tg} \alpha'$$

$$\operatorname{tg} (90^\circ - \frac{1}{2} Z) = \frac{c}{a-b} \operatorname{tg} \alpha''$$

Les angles  $\alpha$  (Rhomb. inscrit — rhomb. tangent) se calculent des plus simplement : leur sinus est égal à  $\cos 30^\circ$  multiplié par le sinus de l'angle rhomboèdre inscrit — base =  $\beta$ .

Quant à ce dernier angle, il se calcule, en partant du paramètre cristallographique  $C$ , par les formules suivantes :

$$(\mathcal{E}) \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{a+c}{d} \cdot \frac{C}{\cos 30^\circ}$$

$$(\Psi) \quad \operatorname{tg} \beta' = \frac{b+c}{d} \cdot \frac{C}{\cos 30^\circ}$$

$$(Z) \quad \operatorname{tg} \beta'' = \frac{a-b}{d} \cdot \frac{C}{\cos 30^\circ}$$

Cette méthode de calcul présente déjà de grands avantages sur les méthodes enseignées par les manuels, lorsqu'on n'a à calculer qu'un seul scalénoèdre. Mais ses avantages sautent aux yeux quand on considère le cas, qui se présente souvent, de plusieurs faces en zone. En outre elle est précieuse, parce que très rapide, pour déterminer la notation d'une forme dont une face est en zone avec un rhomboèdre ou un scalénoèdre connu et le prisme  $d^1$  (1120).

Soit une face mesurée dans la zone  $pe^1$  de l'oligiste, par exemple, avec un angle de  $6^\circ 30'$  sur  $p$  (1011). Si l'on dispose la zone suivant le modèle donné plus haut, avec (1011) et (1210) comme termes extrêmes, on obtient pour les faces primordiales (2243) et (1232) les quotients

1) J'emploie  $\mathcal{E}$  et  $\Psi$  afin d'éviter une confusion avec  $X$  et  $Y$ , employées généralement pour désigner l'arête aiguë et l'arête obtuse d'un scalénoèdre. L'arête directe  $\mathcal{E}$  est obtuse dans les scalénoèdres directs («positifs»), aiguë dans les scalénoèdres inverses («négatifs»). Pour  $\Psi$ , c'est le contraire.



zonaires  $2/3$  et  $1$ . Comme l'angle culminant de l'isoscéloèdre (2243), donné par tous les traités, est égal à  $52^{\circ}0'$ , l'angle avec  $p$  est égal à la moitié, soit  $26^{\circ}0'$ . La tangente de cet angle, divisée par le quotient  $2/3$ , est égale à la tangente de l'angle (1011) (1232), dont le quotient est  $1$ :

$$\log \tan 26^{\circ}0' + \log 3/2 = 1,86427.$$

En soustrayant ce logarithme de celui de la tangente de l'angle mesuré  $6^{\circ}30' = 1,05666$ , on obtient :  $1,19239$ .

La comparaison avec un tableau des logarithmes des fractions simples, tel qu'il ne devrait pas manquer, comme annexe facile à établir, dans toute table de logarithmes pour cristallographes, ou tel qu'on le trouve par exemple parmi les tableaux de Goldschmidt, fait constater qu'on a le choix, pour le quotient zonal de la face dont il s'agit de déterminer la notation, entre  $2/13$ , dont le log est  $1,18709$ , et  $1/6$ , dont le log est  $1,22185$ .

En complétant la série des formes entre  $e_2$  (2243) et  $p$  (1011) par additions successives de ce dernier symbole au premier, on trouve que les quotients  $2/13$  et  $1/6$  appartiennent aux scalénoèdres (12.2.14.13) et (11.2.13.12), dont le premier réclame, pour l'angle avec  $p$ ,  $6^{\circ}25'$ , et le second  $6^{\circ}57'$ . On se décidera donc pour la première notation.

On voit combien ce genre de calcul est expéditif, et l'on s'apercevra vite, à l'usage, qu'il économise toute autre méthode de calcul plus compliquée dans la grande majorité des cas.

Reçu le 14 Mars 1935.

# Solid Solutions with a Varying Number of Atoms in the Unit Cell.

By

Gunnar Hägg in Stockholm.

In recent years many cases have been observed, where the number of atoms in the unit cell of a solid solution varies with the composition. These cases have been treated from different viewpoints and, therefore, a comprehensive discussion may perhaps be of some use.

The most frequent type of solid solution is doubtless caused by the substitution of atoms of one kind for atoms of another kind. This was also the type of solution first studied and interpreted by means of X-ray methods. Solid solutions were previously known, in which, even without the knowledge later attained with the aid of X-rays, a substitution of atoms as the cause of the variation in the composition could scarcely be accepted. Zambonini<sup>1)</sup> showed, for example, that many salts of *Ca*, *Sr*, *Ba* and *Pb* were able to form solid solutions with the corresponding salts of rare earths, although their chemical formulae were different. Among others he obtained solid solutions in all proportions between  $PbMoO_4$  and  $La_2(MoO_4)_3$  and also regarded yttrifluorite as a solid solution of  $YF_3$  in  $CaF_2$ .

The X-ray studies then revealed many cases where atoms of one kind were added to the interstices of a given lattice. This was shown by Westgren and Phragmén to be the case with the solution of *C* in  $\gamma\text{-}Fe^2$ ). Later, many analogous solid solutions have been found, mainly in the systems between transition elements and *H*, *C* and *N*<sup>3)</sup>. These phases, which were characterized as "Einlagerungsstrukturen", seemed to appear only if the dissolved atoms were small enough compared to the metal atoms.

The interstitial phases could also be termed solid solutions, formed by addition of one kind of atoms to a given lattice. Solid solutions were also soon found, which could most conveniently be considered as formed by a subtraction of atoms from a given lattice. The solutions

1) Zambonini, F., Riv. Min. e Crist. Italiana 45 (1915) 1.

2) Westgren, A. and Phragmén, G., Z. physik. Chem. 102 (1922) 1.

3) Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 33.

of  $S$  in  $FeS^1$ ),  $Se$  in  $FeSe^2$ ) and  $O$  in  $FeO^3$ ) are thus caused by the subtraction of varying amounts of  $Fe$  atoms from the lattices of the composition  $FeX$ . In this way lattice positions, originally occupied by  $Fe$ , will be vacant.

It is a matter of convenience if a solid solution belonging to one of the two types last mentioned, is termed a solution formed by addition or by subtraction. The term chosen depends only on which of the two limits of the homogeneity range is considered to represent the solvent. In a great many cases, only one of the limits of the homogeneity range is characterized by a welldefined lattice, and it is quite natural that such a limit is chosen as characteristic of the solid solution. Thus, for example, austenite is most conveniently regarded as a solid solution of the addition type, where  $C$  is added to the lattice of  $\gamma$ - $Fe$ . Theoretically, it could also be regarded as a solution obtained by subtracting  $C$  from the homogeneous phase richest in carbon, but as neither the lattice nor the composition are well defined at this point, this would be somewhat arbitrary.

Notwithstanding the fact that the terms addition or subtraction solution can thus be valuable in describing certain types, it must be kept in mind that, theoretically, they cannot be distinguished. In this paper both are treated as one type of solid solution, which is probably best characterized as a solid solution where the number of atoms per unit cell varies<sup>4</sup>). The author thinks the term "interstitial solution" (Zwischenraumlösung) suitable for this type of solid solutions as a whole. In certain cases an interstitial solution can then for convenience be specified as an addition or a subtraction solution.

### Structural and Geometrical Conditions for the Formation of Interstitial Solutions.

A necessary condition for the formation of an interstitial solution seems to be a certain stability of the lattice in the interstices of which the dissolved atoms are situated. In other words, the structure must contain a rather rigid lattice skeleton, whose stability is to a certain degree unaffected by a change in number of the interstitial atoms. In many cases this implies that the interstitial atoms must be small com-

1) Hägg, G. and Sucksdorff, I., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 444.

2) Hägg, G. and Kindström, A. L., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 453.

3) Jette, E. R. and Foote, F., J. chem. Physics **1** (1933) 29.

4) A variation of the number of atoms per unit cell can also be effected in solid solutions, formed by the substitution of molecules. This possibility, which will be most frequently met in solid solutions of organic substances, will certainly not give rise to confusion.

pared with the atoms forming the rigid lattice, but in cases where the latter shows large interstices, the dissolved atoms can have comparatively large dimensions.

Rigid lattices which are able to take up other atoms in their interstices are formed by the transition elements. The stability of these lattices is probably connected with the fact that they, in most cases, correspond to the simple lattices, characterizing the pure elements. In these lattices the interstices are small and as a consequence only the smallest atoms known (*H*, *B*, *C*, *N*) can be dissolved interstitially to any large degree.

Other rigid lattices, playing a part in the formation of interstitial solutions, are found in many oxides, sulphides, selenides and halides. Here the relatively large dimensions of the anions facilitate the construction of a rigid lattice, which seems not to be influenced by a variation in the number of ions, situated in its interstices. These dissolved ions are in most cases cations, certainly owing to the fact that such ions generally are comparatively small. Examples of interstitially dissolved anions are, however, also known but in such cases the interstices of the rigid lattice are especially large.

From the works of W. L. Bragg and others it is well known that, in the silicates, oxygen in combination with silicon (aluminium) forms lattices of a high degree of stability. These skeletons are often only slightly influenced by changes taking place in their interstices, and although these changes generally import substitutions, variations of the number of atoms are also known.

It is to be expected that especially close-packed lattices ought to be very stable and only affected to a very small degree by changes taking place in their interstices. A study of the lattices in which interstitial solutions are known to be possible shows, in accordance with this assumption, that the rigid lattices are close-packed in a majority of the cases.

### Conditions of Electrostatical Neutrality.

The number of neutral atoms per unit cell can vary without disturbing the neutrality of the lattice but a variation of the number of ions must be compensated by other variations of the ionic charges. In the following the different ways in which electrostatical neutrality is maintained have served as a basis for a classification of the different types of interstitial solutions.



### Interstitial Solutions of Neutral Atoms or Groups.

The most important examples of this type of interstitial solutions seem to occur in the already-mentioned systems of transition elements with *H*, *B*, *C* and *N*. They are most conveniently regarded as addition solutions of small neutral atoms in relatively stable metal lattices. These phases have been treated in detail earlier and, therefore, a reference to this treatment<sup>1)</sup> seems to be sufficient.

The zeolites, where water molecules etc. are distributed in the holes of a firm framework and can be removed and replaced without destruction of the crystal, form other examples of this type of interstitial solutions.

### Interstitial Solutions accompanied by Substitution.

A typical example of this type of solution was found by Ketelaar<sup>2)</sup> in the system *AgI-HgI<sub>2</sub>*. Between 50° and 158° there exists an intermediate phase, termed  $\alpha$ -*Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>*, which shows a large homogeneity range. At the composition *Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>* it can be considered as a structure of the zincblende type where 2*Ag* + *Hg* are statistically distributed over 3 of the 4 positions, belonging to one of the face-centred lattices. This structure can be derived from the zincblende structure of *AgI* if *Ag*<sup>+1</sup> ions are replaced by *Hg*<sup>+2</sup> ions and the excess in positive charge is balanced by subtraction of *Ag*<sup>+1</sup> ions from the cation lattice. The formation of the interstitial solution in this case is evidently connected with the stability of the lattice, formed by the large close-packed *I*<sup>-1</sup> ions, and the fact that the cations are very small compared to the *I*<sup>-1</sup> ions. Further, the ions *Ag*<sup>+1</sup> and *Hg*<sup>+2</sup> possess about the same dimensions, which facilitates their distribution in structurally equivalent interstices in the *I*<sup>-1</sup> lattice.

An analogous type of interstitial solution is represented by the *Mg-Al*-spinel, containing *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* in excess of the formula *MgO* · *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*<sup>3)</sup>. *Mg*<sup>+2</sup> ions in the original spinel lattice are replaced by *Al*<sup>+3</sup> ions and an increase in positive charge is prevented by a reduction of the total number of cations. In this way the homogeneity range of the spinel phase is increased and  $\gamma$ -*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* can be considered as its (unstable) limit. The unit cell of *MgO* · *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* contains 8*Mg*<sup>+2</sup> + 16*Al*<sup>+3</sup> + 32*O*<sup>-2</sup> and the unit cell of  $\gamma$ -*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* in mean 21½*Al*<sup>+3</sup> + 32*O*<sup>-2</sup>. One ninth of the original cation positions are vacant. It was earlier assumed that the extension of the homogeneity range of the spinel phase was due to a

1) Hägg, G., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 33.

2) Ketelaar, J. A. A., Z. Kristallogr. **87** (1934) 436.

3) Hägg, G., Nature **135** (1935) 874; Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 88.

replacement of  $Mg^{+2}$  ions by  $Al^{+3}$  ions and a simultaneous addition of  $O^{-2}$  ions into the interstices of the spinel lattice.

Bruni and Ferrari<sup>1)</sup> have recently discussed the solid solutions of  $MgCl_2$  in  $LiCl$ . The  $Cl^{-1}$  ions in the lattice of  $MgCl_2$ <sup>2)</sup> form a cubic close-packing, quite as in the structure of  $LiCl$ . If every second cation layer at right angles to one trigonal axis in  $LiCl$  is left out, the result will be a lattice of the  $MgCl_2$  type. As a consequence, the solutions of  $MgCl_2$  in  $LiCl$  are to be regarded as solutions with vacant positions in the cation lattice. Bruni and Ferrari connect this with the fact that the structure is determined mainly by the anions, as the cations only occupy a small fraction of the total volume.

The structures of  $LiMnPO_4$  (lithiophilite) and  $Li_3PO_4$  which, according to Zambonini and Laves<sup>3)</sup>, both belong to the olivine type, also show the dominating influence of the anion lattice. The cations  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  and  $Li^{+1}$  in olivine and the mentioned phosphates, are situated in the largest (octahedral) interstices in the deformed hexagonal close-packing of  $O^{-2}$  ions. The number of these interstices, occupied by such cations, seems not to be very important for the stability of the lattice. Interstitial solid solutions accompanied by substitution are certainly possible in these cases.

As has been mentioned above, solid solutions of salts (mainly molybdates and tungstates) of *Ca*, *Sr*, *Ba* and *Pb* with the corresponding salts of rare earths were reported by Zambonini. Later, they have been examined by means of X-rays by Zambonini and Levi<sup>4)</sup>. These studies do not throw any light upon the nature of the solid solutions in question but it can be said almost with certainty that they must be of the interstitial type, where vacant positions appear in the cation lattice as the concentration of the trivalent cations rises.

The solutions of  $YF_3$  in  $CaF_2$  are perhaps of another type. The available X-ray and density data are not sufficient for a decision of the type of solution but the analogy with the pair  $PbF_2$  and  $BiF_3$ , studied by Hassel and Nilssen<sup>5)</sup> seems to indicate that the solution of  $YF_3$  in  $CaF_2$  is accompanied by an addition of  $F^{-1}$  ions to the lattice of  $CaF_2$ .

1) Bruni, G. and Ferrari, A., Z. Kristallogr. **89** (1934) 499.

2) Bruni, G. and Ferrari, A., Z. physik. Chem. (A) **130** (1927) 488; Pauling, L., Proc. Nat. Acad. Washington **15** (1929) 709.

3) Zambonini, F. and Laves, F., Z. Kristallogr. **83** (1932) 26.

4) Zambonini, F. and Levi, R. G., Rend. Accad. Lincei **2** (1925) 149, 225, 303, 377, 462.

5) Hassel, O. and Nilssen, S., Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 172.

In any case, the interstices in the  $\text{CaF}_2$  lattice are large enough to make such an addition possible.

It is well known that, in the silicates, silicon often is partially replaced by aluminium. The resulting decrease in positive charge is in most cases compensated by a replacement of other cations by cations with a higher charge, but an addition of new cations to formerly unoccupied interstices of the lattice is also known. As an example, Warren<sup>1)</sup> has shown that the structure of hornblende can be derived from the structure of tremolite in the way that the silicon is partially replaced by aluminium and alkali ions are added to the lattice. Similar examples have been observed by Barth and Posnjak<sup>2)</sup>. These authors have found that the structures of  $\text{NaAlSiO}_4$  ( $\alpha$ -carnegieite) and  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  both are related to the structure of  $\beta$ -cristobalite. In  $\text{NaAlSiO}_4$  half of the silicon in  $\beta$ -cristobalite is replaced by aluminium and  $\frac{1}{4}\text{Na}^{+1}$  per oxygen atom added to the lattice. In  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  the still larger decrease in positive charge, resulting from the replacement of silicon by calcium, is compensated by the addition of  $\frac{1}{2}\text{Na}^{+1}$  per oxygen atom. It is possible to obtain preparations with intermediary compositions which can be regarded as interstitial solid solutions.

#### Interstitial Solutions accompanied by Changes in Valency.

Several cases are known where a change in valency of one kind of atom causes a variation of the number of atoms per unit cell.

The solutions of the respective metalloids in  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeSe}$  and  $\text{FeO}$  have already been mentioned. The excess of metalloid is caused by a partial rise in charge of the  $\text{Fe}^{+2}$  ions and in order to maintain the neutrality of the lattice some of the original  $\text{Fe}^{+2}$  positions become vacant.

In a recent investigation<sup>3)</sup>, the author has studied the structure of the magnetic ferric oxide,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , which is formed by the oxidation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  at low temperatures. The oxygen lattice is not changed during the oxidation and the increase in valency of the  $\text{Fe}^{+2}$  ions is accompanied by the appearance of vacant positions in the  $\text{Fe}$  lattice. Thus,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is related to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in the same way as  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . The only difference is that the increase in positive charge per cation, which makes the vacant positions occur is in the former case caused by a rise in charge of atoms of the same sort and in the latter case by substitution.

1) Warren, B. E., Z. Kristallogr. **72** (1929) 493.

2) Barth, T. F. W. and Posnjak, E., Z. Kristallogr. **81** (1931) 376.

3) Hägg, G., Nature **135** (1935) 874; Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95.

It was also recently found by the author<sup>1)</sup> that vacant positions occur in the lattice of the cubic *Na-W*-bronzes, when their colour turns from yellow over red to blue. The yellow *Na-W*-bronze has the formula  $\text{NaWO}_3$  and crystallizes in a complete perovskite lattice. The deepening of the colour is caused by an increasing amount of  $W^{+5}$  ions turning into  $W^{+6}$  ions, and the rise in positive charge is compensated by the appearance of vacant positions in the original  $\text{Na}^{+1}$  lattice. In the blue bronze, about  $\frac{2}{3}$  of the original  $\text{Na}^{+1}$  positions are vacant.

In the above examples the ions which change their charge are ions of transition elements. It is very likely that variations of this sort are rather general among the compounds of these elements, owing to their varying valencies. Oxides with extended homogeneity ranges are, for example, known for *Ni*, *Co*, *Cr* and *U*. In most of these cases the experimental data do not allow any conclusions as to the nature of the solid solutions. They are certainly interstitial and, owing to the general stableness of the oxygen lattices, it is most likely that the number of cations per unit cell varies.

Oxides with extended homogeneity ranges are also known for other elements with several stages of valency. The work of Dehlinger<sup>2)</sup> on the oxides of *Sb* seems to show that the higher oxides are obtained by adding oxygen atoms to the lattice of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . This may be the case, but the existent data seem insufficient to exclude the possibility of vacant *Sb* positions, which was not discussed by Dehlinger. Furthermore the oxides of *Pb*, for which Le Blanc and Eberius<sup>3)</sup> have shown large homogeneity ranges, require a thorough investigation.

The isomorphous substances  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$  and  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3$  are, finally, worth mentioning as illustrations to this group of interstitial solutions.  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$  crystallizes in a  $\text{CaF}_2$  lattice and Hassel and Kringstad<sup>4)</sup> consider the relation between the two complex salts to be the same as between  $\text{CaF}_2$  and  $\text{YF}_3$ . In spite of the large radius of the  $\text{I}^{-1}$  ions, an addition of such ions to the interstices of the lattice seems possible because of the considerable dimensions of the ions  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2}$  and  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ .

1) Hägg, G., *Nature* **135** (1935) 874; *Z. physik. Chem. (B)* **29** (1935) 192.

2) Dehlinger, U., *Z. Kristallogr.* **66** (1927) 408. Compare also the works of Natta and Baccaredda (*Z. Kristallogr.* **85** [1932] 271) on the relations between the structures of  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and the pyroantimoniates of the pyrochlorite group.

3) Le Blanc, M. and Eberius, E., *Z. physik. Chem. (A)* **160** (1932) 69.

4) Hassel, O. and Kringstad, H., *Z. anorg. allg. Chem.* **209** (1932) 281.



### Interstitial Solutions and Electrical Conductivity.

Especially through the works of Wagner<sup>1</sup>), our knowledge of the relations between crystal structure and electrical conductivity for non-metallic substances has been considerably widened. Among others, Wagner discusses the influence of deviations from an ideal formula on the electrical conductivity. It is assumed that these deviations are caused by a varying number of atoms per unit cell, and Wagner treats a variation in the number of both the electropositive and the electronegative components. As yet there is only experimental evidence from conductivity data for variations in the number of the electropositive component. This is in accordance with the view, put forth here, that the variations mainly occur in the cation lattice.

Wagner regards an excess in the electropositive component as an excess in cations and quasi-free electrons. In this way the neutrality of the lattice is maintained. The conductivity, due to the quasi-free electrons, is proportional to their concentration as long as this is low. In any case, the conductivity should increase when the excess of electropositive component rises.

An excess in the electronegative component is regarded as an excess in anions and in electron defects. Electron defects necessitate valency variations of the ions and are probably most frequent among the transition elements. The electron defects cause electronic conduction and, as they are proportional in number to the concentration of the excessive anions, the conductivity should increase when the excess in electronegative component increases.

v. Baumbach and Wagner<sup>2</sup>) have shown that the electronic conductivities of *ZnO* and *CdO* decrease with increasing oxygen pressure, showing that these oxides are able to dissolve metal in excess. The excessive cations are supposed to be situated in the interstices of the *ZnO* or *CdO* lattices.

An increase in electronic conductivity with increasing pressure of the electronegative component has been found for *CuI*<sup>3</sup>), *Cu<sub>2</sub>O*<sup>4</sup>) and *NiO*<sup>5</sup>). According to the above, this behaviour indicates the formation of solid solutions with an excess in electronegative components. This excess is probably caused by vacant positions in the cation lattices.

1) Particularly, Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181.

2) v. Baumbach, H. H. and Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199.

3) Nagel, K. and Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 71.

4) Dünwald, H. and Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 212.

5) v. Baumbach, H. H. and Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59.

The mentioned lattice disturbances also increase the mobility of the ions belonging to the lattice in which the disturbances occur. The ionic conductivity due to these ions will rise, but if the number of disturbed lattice points is low, the electronic conductivity will dominate. The mobility of the electrons is much higher than that of the ions and in this case, the number of quasi-free electrons or electron defects is equivalent to the number of disturbed lattice points.

These conditions are not valid for lattices with a large number of disturbed lattice points, where the ionic conductivity can reach very high values. As an example, Ketelaar<sup>1)</sup> has found a mainly ionic conduction for  $Ag_2HgI_4$ , where  $\frac{1}{4}$  of the cation positions are vacant.

---

1) Ketelaar, J. A. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 327.

Institute of General and Inorganic Chemistry of the University.  
Metallographic Institute. Stockholm.

Received 29<sup>th</sup> April 1935.

# Crystal Structure of Pyrene.

By

Jagattaran Dhar, M. Sc., and Amulya Charan Guha, M. Sc.,  
Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

(With 5 figures.)

## 1. Introduction.


Several aromatic hydrocarbons containing condensed benzene nuclei have been studied for their structure in the crystal state by X-ray methods, e. g., naphthalene<sup>1</sup>), anthracene<sup>1</sup>), phenanthrene<sup>2</sup>), chrysene<sup>3</sup>) and 1, 2, 5, 6-dibenzanthracene<sup>4</sup>). In all the crystals the benzene ring is found to have a plane regular hexagonal structure, the side of the hexagon being about 1.41 Å. It would be of great interest to study in the same manner the structure of other simple molecules containing close-packed

benzene rings. The simplest such molecule, viz.,



with three

benzene nuclei, does not exist. The next simple one is the well-known

molecule, pyrene , with four rings. We have made X-ray

studies of the structure of this crystal by the usual rotation and oscillation methods, and the present paper gives an account of these studies.

## 2. The Pyrene Crystal.

Pyrene crystallizes, according to Groth<sup>5</sup>), in the monoclinic prismatic class;

$$a : b : c = 1.4683 : 1 : 1.7809; \quad \beta = 100^\circ 53'.$$

1) Bragg, W. H., Proc. phys. Soc. **34** (1921—22) 33; Banerjee, K., Indian J. Physics **4** (1929) 557; Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **125** (1929) 542.

2) Hengstenberg and Mark, Z. Kristallogr. **70** 283. The structure of this crystal has not been completely analysed.

3) Iball and Robertson, Nature **132** (1933) 750; Iball, Proc. Roy. Soc. London (A) **146** (1934) 140. 4) Iball and Robertson, Nature, loc. cit.

5) Chemische Kristallographie **5**, 437.

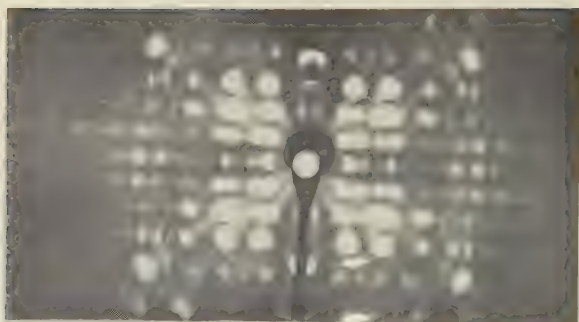


Fig. 1.



Fig. 2.

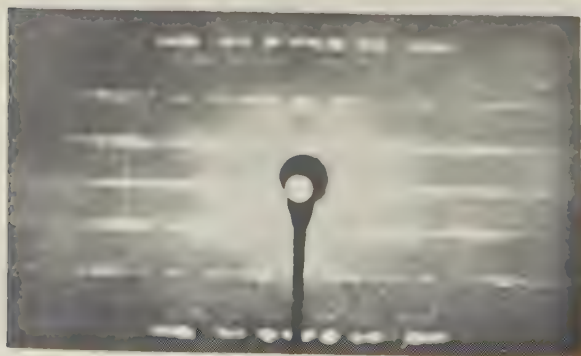


Fig. 3.

Rotation photographs of pyrene.

Fig. 1. about  $a$  axis.

Fig. 2. about  $b$  axis.

Fig. 3. about  $c$  axis.



Good single crystals are easily grown from a solution in benzene, in the form of plates parallel to (001) and bounded by  $m$  (110); the  $q$  (20 $\bar{1}$ ) faces also are frequently developed. The crystals melt sharply at 148° C.

### 3. Unit Cell and its Dimensions.

X-ray rotation photographs of the crystal were taken about the crystallographic  $a$ ,  $b$  and  $c$  axes in turn, in a cylindrical camera of 4 cms. radius, and they are reproduced in Figs. 1, 2 and 3. The rotation apparatus used by us was of special design, and could be adapted for oscillation photographs by a cam and lever arrangement. The X-rays used were the radiations from a copper target in a Shearer tube run by a transformer. The axial lengths were calculated from the mean  $\zeta$  values of the layer lines in each photograph, read with the help of Bernal's Chart II<sup>1</sup>). Thus we get

$$a = 13.74 \text{ \AA}, \quad b = 9.22 \text{ \AA}, \quad c = 8.45 \text{ \AA}.$$

$\beta$  was at first calculated from the higher orders of reflection from the (001) face. It was afterwards confirmed from a separate rotation photograph about an axis in (20 $\bar{1}$ ) face perpendicular to the  $b$  axis. In Fig. 4, the  $b$  axis is perpendicular to the plane of the paper. The axis about which the photograph was taken is  $OD$ . Evidently

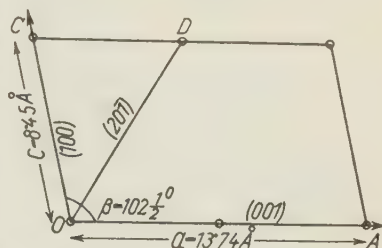


Fig. 4.

$$\cos \beta = \frac{OD^2 - OC^2 - OA^2/4}{OC \cdot OA} \quad (1)$$

Now  $OC = c = 8.45 \text{ \AA}$  and  $OA = a = 13.74 \text{ \AA}$ . From the rotation photograph  $OD$  is found to be  $19.3/2 \text{ \AA}$ . From these data, using (1),  $\beta$  comes out as  $102\frac{1}{2}^\circ$ . The axial lengths are found to be in the ratio

$$a : b : c = 1.49 : 1 : 0.916 \text{ and } \beta = 102\frac{1}{2}^\circ,$$

which are not much different from Groth's axial ratios, excepting for the fact that the X-ray value of  $c$  is half of that given by Groth.

The density of the crystal, determined by the flotation method, was 1.27, whence the number of molecules in the unit cell comes out as 4.

1) Proc. Roy. Soc. London (A) 113 (1927) 117.

#### 4. Indexing the Reflecting Planes and Determination of the Space Group.

In order to find the reflecting planes to which the various diffracted spots are due, several oscillation photographs about the  $a$ ,  $b$  and  $c$  axes were taken, at intervals of  $15^\circ$  and sometimes of  $10^\circ$ ; in the oscillation photographs about the  $a$  axis an oscillation-range of only  $5^\circ$  could be used. The basal nets were drawn from the  $a$ ,  $b$ ,  $c$  oscillations with 1.  $b^* = 0.167$ ;  $c^* = 0.186$ ,  $\alpha^* = 90^\circ$ ; 2.  $c^* = 0.186$ ,  $a^* = 0.115$ ,  $\beta^* = 77\frac{1}{2}^\circ$ ; 3.  $a^* = 0.115$ ,  $b^* = 0.167$ ,  $\gamma^* = 90^\circ$ ; and the oscillation diagrams were prepared by the reciprocal lattice method. The  $\xi$  values of the reciprocal lattice points, within the range of oscillation, were read from the basal nets drawn. They were then compared with those of the diffracted spots as read, after appropriate magnification of the photographs, with the help of Bernal's Chart II<sup>1</sup>). In this way the diffracted spots were deciphered and the planes assigned. The calculated and observed  $\xi$  values agree closely.

The planes thus ascertained are given in Tables I and II.

Table I.

Axial Planes	Prism Planes ( $h0l$ )	Prism Planes ( $hk0$ )	Prism Planes ( $0kl$ )
001 (s)	20 $\bar{1}$ (v. s)	110 (v. s)	011 (m)
002 (m)	20 $\bar{2}$ (s)	120 (s)	013 (w)
003 (w. m)	203 (w)	130 (w. m)	014 (w)
006 (v. w)	204 (m)	140 (v. w)	022 (w)
200 (w)	205 (w)	150 (v. w)	023 (m)
400 (m)	40 $\bar{1}$ (m)	210 (v. s)	024 (w)
600 (v. w)	401 (v. w)	220 (v. s)	032 (v. w)
800 (v. w)	40 $\bar{2}$ (v. w)	310 (m)	033 (w. m)
020 (v. w)	40 $\bar{5}$ (v. w)	320 (s)	034 (w)
040 (w)	407 (v. w)	330 (w)	041 (w)
080 (v. w)	60 $\bar{3}$ (v. w)	350 (v. w)	042 (w)
	60 $\bar{4}$ (w)	410 (w)	043 (v. w)
	80 $\bar{2}$ (v. w)	420 (v. w)	051 (w)
	80 $\bar{1}$ (m)	430 (w)	
	(10)0 $\bar{2}$ (v. w)	440 (w)	
	(12)0 $\bar{1}$ (v. w)	510 (w)	
	(12)0 $\bar{2}$ (v. w)	520 (v. w)	
		540 (v. w)	
		550 (v. w)	
		610 (w)	
		620 (w)	
		630 (w. m)	

1) Bernal, loc. cit.

Table II.  
General Planes

11 $\bar{1}$ (v. s)	22 $\bar{3}$ (v. w)	41 $\bar{4}$ (m)	63 $\bar{3}$ (w)
11 $\bar{2}$ (s)	22 $\bar{2}$ (w)	41 $\bar{5}$ (m)	71 $\bar{1}$ (w)
111 (v. w)	22 $\bar{1}$ (s)	42 $\bar{2}$ (v. w)	71 $\bar{2}$ (v. w)
12 $\bar{1}$ (w)	23 $\bar{2}$ (v. w)	42 $\bar{3}$ (w)	71 $\bar{2}$ (v. w)
123 (v. w)	233 (w)	43 $\bar{2}$ (w)	72 $\bar{3}$ (v. w)
124 (w)	234 (w)	43 $\bar{3}$ (w)	73 $\bar{5}$ (w)
12 $\bar{3}$ (s)	23 $\bar{1}$ (m)	43 $\bar{4}$ (v. w)	81 $\bar{1}$ (v. w)
12 $\bar{4}$ (w)	236 (v. w)	436 (v. w)	81 $\bar{2}$ (v. w)
131 (w)	31 $\bar{3}$ (w. m)	51 $\bar{4}$ (v. w)	83 $\bar{4}$ (v. w)
133 (m)	314 (w. m)	51 $\bar{1}$ (w. m)	83 $\bar{5}$ (w)
132 (w)	31 $\bar{1}$ (v. s)	53 $\bar{1}$ (m)	91 $\bar{1}$ (v. w)
134 (v. w)	32 $\bar{3}$ (v. w)	53 $\bar{3}$ (v. w)	91 $\bar{2}$ (v. w)
13 $\bar{4}$ (v. w)	326 (w)	53 $\bar{2}$ (v. w)	92 $\bar{5}$ (v. w)
21 $\bar{1}$ (v. s)	327 (v. w)	61 $\bar{1}$ (w. m)	93 $\bar{4}$ (v. w)
21 $\bar{2}$ (m)	32 $\bar{4}$ (w)	61 $\bar{2}$ (v. w)	(10)2 $\bar{5}$ (v. w)
21 $\bar{3}$ (m)	32 $\bar{1}$ (m)	61 $\bar{4}$ (v. w)	(11)1 $\bar{5}$ (v. w)
214 (m)	33 $\bar{1}$ (v. s)	61 $\bar{5}$ (w)	(12)1 $\bar{5}$ (v. w)
217 (w)	336 (v. w)	62 $\bar{2}$ (v. w)	
223 (w)	41 $\bar{1}$ (w. m)	63 $\bar{2}$ (w. m)	

The symbols used have the following meanings: v. s = very strong, s = strong, m = medium, w. m = weak medium, w = weak, v. w = very weak.

From the Tables it is evident that planes of the type ( $h0l$ ) are absent if  $h$  is odd, as well as those of the type ( $0k0$ ) if  $k$  is odd. In view of these two types of halvings, the pyrene crystal must be assigned to the space group<sup>1)</sup>  $C_{2h}^5$  —  $P 2_1/a$ .

## 5. Conclusion.

The space group  $C_{2h}^5$  requires 4 asymmetric units for the unit cell. As we have seen, pyrene crystal has altogether 4 molecules per unit cell, which suggests that the molecule of pyrene possesses probably no element of symmetry. The space group further requires that the 4 asymmetric molecules in the unit cell should be so distributed as to give the crystal the following two symmetry elements: (1) a plane of reflexion along (010) with a translation of  $a/2$  along  $a$  axis; (2) an axis of symmetry about the  $b$  axis with a translation of  $b/2$  along it. The positions of the asymmetric

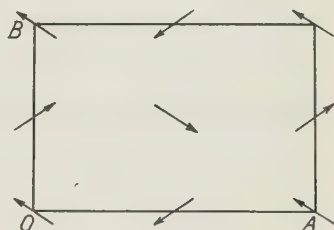


Fig. 5.

1) Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **224** (1924) 221.

units in the unit cell will be clear from Fig. 5, which gives the positions of the representative points in the (001) plane.

On the basis of the structural formula usually assigned to the pyrene



molecule, namely, the geometrical dimensions of the mole-

cule can be easily calculated. Its length would be nearly the same as that of phenanthrene, and its width the same as the length of naphthalene. On trying to fit such molecules in their proper positions in the unit cell, we find that the lengths of all the molecules in the unit cell have to be placed nearly in the (010) plane inclined at an angle to the  $c$  axis and that the molecular planes are inclined at a large angle (less than  $45^\circ$ ) to the (010) plane. In Fig. 5 the lengths of the molecules will be roughly perpendicular to the plane of the paper, and the widths along the directions marked in the Figure.

## 6. Summary.

The paper gives an account of the X-ray study of the structure of the pyrene crystal by the well-known rotation and oscillation methods. The crystal belongs to the monoclinic prismatic class; the dimensions of the unit cell are

$$a = 13.74 \text{ \AA}; b = 9.22 \text{ \AA}; c = 8.45 \text{ \AA}; \beta = 102\frac{1}{2}^\circ,$$

and there are 4 molecules in the unit cell. The crystal is assigned to the space group  $C_{2h}^6$  ( $P 2_1/a$ ). On the basis of the X-ray data some tentative inferences are drawn regarding the orientations of the pyrene molecules in the crystal.

Our best thanks are due to Prof. K. S. Krishnan for his keen interest and valuable suggestions during the progress of this work.

Received 24<sup>th</sup> April 1935.



# The Crystal Structure of Potassium Persulfate $K_2S_2O_8$ .

By

Richard C. Keen in Chicago.

(With one figure.)

## Abstract.

The crystal structure of potassium persulfate was examined in order to compare the structure of the persulfate group in this crystal with that found in other compounds<sup>1)</sup>. It was found that the cell was triclinic and had the dimensions:

$$\begin{array}{lll} a = 5.10 \text{ \AA} & b = 6.83 \text{ \AA} & c = 5.40 \text{ \AA} \\ \alpha = 106^\circ 54' & \beta = 90^\circ 10'' & \gamma = 102^\circ 35'. \end{array}$$

The space group was found to be  $C_4^2(P_1)$  and the structure may be given by the following parameters:

	<i>K</i>	<i>O</i> <sub>1</sub>	<i>O</i> <sub>2</sub>	<i>O</i> <sub>3</sub>	<i>O</i> <sub>4</sub>	<i>S</i>
<i>x</i>	± 67°	± 31°	± 110°	± 192°	± 77°	± 93°
<i>y</i>	± 70°	± 32°	± 82°	± 85°	± 162°	± 87°
<i>z</i>	± 185°	± 25°	± 107°	± 35°	± 40°	± 7°

In the lattice each potassium atom is surrounded by ten oxygen atoms at an average distance of 3.08 Å. Two sulfur atoms and eight oxygen atoms are grouped together in the  $S_2O_8$  group. The distance between the two oxygen atoms forming the bond in the  $S_2O_8$  group was found to be 1.40 Å. The distance between sulfur atoms in same persulfate group is 3.86 Å. The average sulfur to oxygen distance in a  $SO_4$  tetrahedron was found to be 1.51 Å.

**Introduction.** The chief purpose of this investigation was to determine the size and shape of the persulfate radical such as it appears in potassium persulfate in order to see if there are any appreciable differences from the structure found for this group in the ammonium persulfate and caesium persulfate<sup>1)</sup>.

According to Groth<sup>2)</sup> the crystal is triclinic and has holohedral symmetry. The axial ratios and angles

$$a:b:c = 0.5759:1:0.5740$$

$$\alpha = 98^\circ 33' \quad \beta = 94^\circ 2' \quad \gamma = 88^\circ 39'.$$

1) Zachariasen and Mooney, Z. Kristallogr. (A) 88 (1934) 63—81.

2) von Groth, P., Chem. Kryst. 2, 724.

Gerstäcker, Möller and Reis<sup>1)</sup> found one molecule per unit cell, so that the number of parameters, although large, is not prohibitive. They have also found the axial ratios

$$a:b:c = 0.7844:1:0.8416$$

and a unit cell having dimensions and angles

$$\begin{array}{lll} a = 5.11 \text{ \AA} & b = 6.51 \text{ \AA} & c = 5.48 \text{ \AA} \\ \alpha = 96^\circ 45' & \beta = 90^\circ 10' & \gamma = 95^\circ 10' \end{array}$$

The crystals used in this investigation were prepared by dissolving some potassium persulfate in distilled water to form a concentrated solution at atmospheric temperature and allowing the solution to slowly evaporate. It was found that if water above atmospheric temperature was used to prepare the solution the crystal invariably twinned as stated by Groth.

**Cell Size and Space Group.** Complete sets of oscillation photographs were taken about the  $a$  and  $c$  axes; oscillating from  $0^\circ$  to  $15^\circ$ ;  $10^\circ$  to  $25^\circ$ ;  $20^\circ$  to  $35^\circ$  and so on up to  $180^\circ$ . One photograph was taken about the  $b$  axis to check the periodicity in the  $b$  direction. Laue photographs were taken with the beam perpendicular to the  $a$  and  $c$  axes using a radiation having a minimum wave length of  $0.27 \text{ \AA}$ . The Laue photographs were indexed by means of gnomonic projections and the oscillation photographs were indexed according to the graphical method described by Bernal<sup>2)</sup>.

The dimensions of the unit cell were found to be:

$$\begin{array}{lll} a = 5.10 \pm .03 \text{ \AA} & b = 6.83 \pm .04 \text{ \AA} & c = 5.40 \pm .03 \text{ \AA} \\ \alpha = 106^\circ 54' & \beta = 90^\circ 10' & \gamma = 102^\circ 35' \end{array}$$

This gives the axial ratios of

$$a:b:c = 0.7466:1:0.7907.$$

These dimensions with a density of 2.477 grams per c. c. give one (1.04) molecules per unit cell. No simple relationship was found between the system of axes used here and those used by Groth or by Messrs. Gerstäcker, Möller and Reis.

1) Gerstäcker, A., H. Möller, A. Reis, *Z. Kristallogr.* **66** (1927) 355.

2) Bernal, J. D., *Proc. Roy. Soc. London (A)* (1926) 113, 117.

The positions in the space group are:

Centers of Symmetry		General Positions
(a) 0 0 0	(e) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0	(i) $\pm x y z$
(b) 0 0 $\frac{1}{2}$	(f) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	
(c) 0 $\frac{1}{2}$ 0	(g) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	
(d) $\frac{1}{2}$ 0 0	(h) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	

Since the  $SO_4$  group has no center of symmetry it is at once apparent that all the oxygen and sulfur atoms must lie in general positions. The potassium atoms may lie in either general positions or in the centers of symmetry.

**Determination of the Structure.** From a knowledge of the oxygen to oxygen distance for oxygen atoms not in the same  $SO_4$  group it is possible to eliminate considerable space surrounding each center of symmetry in which no oxygen and sulfur atoms can lie. From the value of the scattering power of the atoms appearing in the compound it will be observed that for large values of  $\sin \theta/\lambda$  the scattering power of potassium and sulfur are approximately equal while that due to oxygen is reasonably small compared to either of these two but not negligible.

Table I.  $F$ -Curves<sup>1</sup>).

$\sin \theta/\lambda$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
<i>K</i>	16.5	13.4	10.7	8.9	7.8	6.8
<i>S</i>	11.8	10.0	8.8	7.8	6.8	6.0
<i>O</i>	7.5	5.4	3.8	2.7	2.1	1.8

Due to the large number of oxygen atoms in the compound the probability that a large number of oxygen atoms will scatter in phase for any given plane is comparatively small. Therefore it should be possible to account for the majority of the observed intensities using only potassium and sulfur. This will not be true for all planes. Certainly any plane whose value of  $\sin \theta/\lambda$  is greater than about 0.4 would not show any appreciable intensity if the potassium and sulfur atoms were not partially cooperating. By using a large number of these planes having indices  $hk0$ ,  $h0l$  and  $0kl$  the approximate positions of the potassium and sulfur atoms were located. Use was made of the potassium to sulfur distances to show these results

1) James and Brindley, Z. Kristallogr. 78 (1934) 470.

to be reasonable. Having found the approximate position of the potassium and sulfur atoms it was assumed that four oxygens formed a tetrahedral configuration around the sulfur and that the sulfur to oxygen distance was approximately 1.50 Å. It was then possible to determine the position of the oxygen atoms using planes whose value of  $\sin \theta/\lambda$  is small and the scattering power of oxygen is comparable to potassium and sulfur. By this method the following intensities were computed for planes having indices  $hk0$ ,  $h0l$  and  $0kl$  and also for planes having general indices  $hkl$ .

Table II.

Calculated and Observed Intensities of  $hk0$  reflections.

$hk0$	$\sin \theta/\lambda$	$F$	$I$	$hk0$	$\sin \theta/\lambda$	$F$	$I$
100	.10	8.0	W	$\bar{2}40$	.33	3.3	VW
110	.12	5.8	M	310	.35	12.6	VVW
020	.16	53.4	VS	140	.37	16.8	W-
$\bar{1}20$	.17	4.7	W	$\bar{1}50$	.38	25.4	MW
120	.21	27.0	S-	340	.38	6.7	W
200	.21	34.9	S	$\bar{2}50$	.40	15.3	M
$\bar{2}20$	.23	17.1	MS	050	.40	21.0	M
$\bar{1}30$	.23	7.4	W	320	.40	0.6	Nil
030	.24	34.7	M-	400	.41	20.0	W
210	.24	18.4	S	240	.42	33.2	S-
$\bar{1}40$	.26	5.3	Nil	150	.43	24.3	W-
$\bar{2}30$	.27	41.6	MS	$\bar{2}60$	.45	8.8	Nil
300	.28	21.7	Nil	330	.45	4.4	Nil
130	.30	4.3	Nil	$\bar{3}50$	.45	35.0	MS
220	.30	28.9	W-	060	.48	17.4	W
$\bar{3}20$	.31	20.0	W-	340	.50	4.3	Nil
040	.32	28.1	M				

Table III.

Calculated and Observed Intensities of  $0kl$  Reflections.

$0kl$	$\sin \theta/\lambda$	$F$	$I$	$0kl$	$\sin \theta/\lambda$	$F$	$I$
01 $\bar{1}$	.10	14.1	S	03 $\bar{1}$	.23	27.5	MS
011	.14	3.2	M-	032	.27	17.5	MW
$\cdot$ 02 $\bar{1}$	.17	0.1	VW	022	.28	31.2	S
01 $\bar{2}$	.20	38.9	S	$\cdot$ 003	.28	1.3	W
021	.21	9.0	M-	013	.28	6.7	VW
002	.21	47.1	VS	013	.33	6.0	Nil
02 $\bar{2}$	.21	22.0	MS	023	.33	3.9	Nil
012	.23	9.3	VW				



Table IV.

Calculated and Observed Intensities of  $h0l$  Reflections.

$h0l$	$\sin \theta/\lambda$	$F$	$I$	$h0l$	$\sin \theta/\lambda$	$F$	$I$
101	.14	8.7	S-	203	.36	15.1	Nil
$\bar{1}01$	.15	13.0	S	$\bar{3}02$	.38	17.7	W-
102	.22	5.0	Nil	302	.39	21.5	W
$\bar{2}01$	.22	26.1	MS	$\bar{1}04$	.40	6.3	VW
$\bar{1}02$	.23	22.1	W	105	.42	4.2	VVW
201	.24	11.4	W-	401	.42	23.8	W-
$\bar{2}02$	.27	15.5	MS	$\bar{2}04$	.44	22.3	M
202	.30	28.1	MS	303	.45	22.7	MW
$\bar{1}03$	.32	1.4	M-	$\bar{3}03$	.45	23.7	M+
103	.32	19.5	MS	204	.46	28.5	MW
$\bar{3}01$	.33	17.4	MW	205	.50	12.7	Nil
301	.35	17.5	MS	$\bar{2}05$	.50	10.0	Nil
$\bar{2}03$	.36	7.9	Nil	304	.51	14.8	Nil

Table V. Final Parameter Values.

In angular measure				In fractions of cell dimensions		
	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	$x$	$y$	$z$
$K$	$\pm 67^\circ$	$\pm 70^\circ$	$\pm 185^\circ$	0.186	0.194	0.514
$O_1$	$\pm 31$	$\pm 32$	$\pm 25$	0.086	0.089	0.069
$O_2$	$\pm 110$	$\pm 82$	$\pm 107$	0.306	0.228	0.298
$O_3$	$\pm 192$	$\pm 85$	$\pm 35$	0.534	0.236	0.097
$O_4$	$\pm 77$	$\pm 162$	$\pm 40$	0.214	0.450	0.111
$S$	$\pm 93$	$\pm 87$	$\pm 7$	0.258	0.241	0.019

Table VI. Interatomic Distances.

$K - O_1$	2.90 Å	$K - O_4$	2.70 Å	$O_1 - O_1$	1.40 Å
	3.30		3.45	$O_2$	2.40
	3.40			$O_3$	2.43
$O_2$	2.75	$S - O_1$	1.52	$O_4$	2.51
	2.80	$O_2$	1.51	$O_2 - O_3$	2.42
	2.80	$O_3$	1.53	$O_4$	2.40
$O_3$	2.75	$O_4$	1.48	$O_3 - O_4$	2.42
	3.50	$S - S$	3.86		

Average Values:  $K - O$  3.08 Å  $S - O$  1.51 Å  $O - O$  2.43 Å

## Discussion of the Structure.

The above observed and computed intensities are not in perfect agreement. The discrepancies which appear are perhaps due to slight errors in the parameters. Since there is such a large number of independent parameters it may require considerable shifting to eliminate all the discrepancies since there is no way of predicting which ones are

incorrect. Since the proposed structure accounts in a general way for the optical properties of the crystal, for its cleavage plane and the computed interatomic distances are all close to the accepted values, the structure seems satisfactory.

Figure 1 shows a diagram of the projection of the structure on a plane normal to the  $c$  axis.

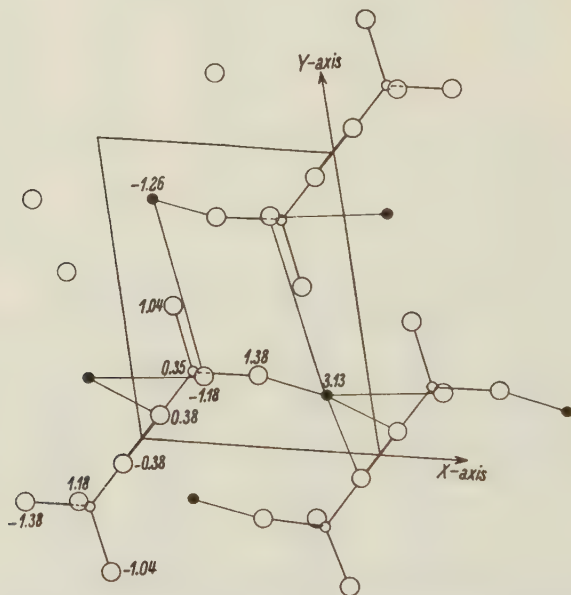


Fig. 1. The atomic arrangement in potassium persulfate projected on to a plane normal to the  $c$ -axis. The small filled circles represent the potassium atoms, the large open circles represent the oxygen atoms, the small open circles represent the sulfur atoms. The numerals represent the distances of the atoms above or below the plane.

Each potassium atom is surrounded by ten oxygen atoms at an average distance of 3.08 Å. Sulfur is surrounded by four oxygen atoms at an average distance of 1.51 Å, the four oxygens forming the four corners of a nearly regular tetrahedron. This is in good agreement for the dimensions of the  $SO_4$  group as it appears in other compounds. The  $SO_4$  groups are found to be linked into pairs by a valence bond similar to that found in the ammonium persulfate group. The size and the shape of the persulfate radical in this compound was found to have no appreciable differences from that found in the ammonium persulfate.

The shortest distance between oxygen atoms not in the same persulfate group was found to be 2.90 Å. This is not in such good agreement with the predicted value of 3.45 Å from ionic radii. The distance between two oxygen atoms linked together by a valence bond was found to be 1.40 Å. This value cannot be very accurately fixed but is in good agreement with the value 1.45 Å found in ammonium persulfate. The angle between two bonds to a similar oxygen atom (arbitrarily called  $O_1$ ) in the persulfate group was found to be  $115^\circ$ .

The optical properties of this proposed structure is in agreement with the optical properties of the crystal as given by Groth. Consideration of the structure shows that the oxygen atoms which surround the potassium are arranged more or less evenly over the surface of a sphere and consequently will polarize the potassium atom approximately the same for all directions of the electric vector in the incident light. The  $SO_4$  part of the persulfate group has tetrahedral symmetry and consequently does not contribute anything to the anisotropic properties of the crystal. The manner in which the two  $O_1$  atoms of the persulfate group are linked to each other represents a very highly anisotropic configuration and as such is responsible for nearly all the birefringence observed in the crystal. Since there is only one molecule per unit cell in the crystal all these valence bonds must be parallel. If the electric vector of the incident light is parallel to the direction of the bond the induced moment in one of the  $O_1$  atoms will create a comparatively strong field on the other oxygen atom having the same direction as the external field. If the electric vector is normal to the direction of the bond between the two  $O_1$  atoms the induced moment in one of the oxygen atoms will set up in the other a field which opposes the external field. Therefore the crystal should be optically positive with strong birefringence. The acute bisectrix should be nearly parallel to the direction of the valence bond between the two oxygen atoms and the angle,  $2V$ , should be small. All these optical properties are given by Groth.

The proposed structure also accounts for the cleavage property mentioned by Groth. In the  $b$  direction there are only two potassium to oxygen bonds which would account for very pronounced cleavage.

In conclusion I wish to express my sincere appreciation to Dr. W. H. Zachariasen for suggesting the problem and for his many helpful suggestions during the course of solution.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, Feb. 1935.

Received April 2<sup>nd</sup>, 1935.

# Die Struktur des grünen basischen Kobaltbromids. (11. Mitteilung über basische Salze.)

Von

W. Feitknecht und W. Lotmar in Bern.

Unter den basischen Salzen zweiwertiger Metalle tritt eine Gruppe isomorpher hochbasischer Produkte auf, deren Röntgendiagramme dahin gedeutet werden können, daß es sich um Schichtengitter handelt, deren Gerüst aus reinen Hydroxydschichten besteht, wie sie in den gewöhnlichen Hydroxyden vorliegen; diese Schichten werden durch ungeordnet eingelagertes Material zusammengehalten. Der Zusammenhang dieser unvollständigen Strukturen mit den vollständig geordneten anderer basischer Salze wird besprochen.

Im Laufe einer systematischen Untersuchung der basischen Salze der zweiwertigen Metalle, deren Hydroxyde im *C6*-Typ ( $CdJ_2$ ) kristallisieren<sup>1)</sup>, wurde eine Gruppe von hochbasischen Halogeniden gefunden, die sehr ähnliche Pulverdiagramme geben, also miteinander isomorph sind. Es sind dies das basische Zinkbromid III<sup>2)</sup>, grüne Kobaltchlorid und Kobaltbromid. Chemisch wurden bis jetzt näher untersucht das basische Chlorid<sup>3)</sup> und Bromid<sup>4)</sup> des Kobalts. Das Chlorid ist unbeständig und konnte nur in hochdisperser Form erhalten werden. Dagegen gelingt es leicht, das Bromid mikrokristallin zu gewinnen, und deshalb wurde es als Ausgangspunkt für die Strukturermittlung gewählt.

Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindung ist häufig nicht streng stöchiometrisch, entspricht aber im Idealfall der Formel  $Co_5(OH)_9Br$ , die auch in Anlehnung an die bei den basischen Zinkhalogeniden vorgeschlagene Formulierung<sup>5)</sup>  $4Co(OH)_2 \cdot CoBr(OH)$  geschrieben werden kann.

Die Pulverdiagramme der drei erwähnten Halogenide sind relativ linienarm und zeigen Ähnlichkeit mit den Diagrammen der früher beschriebenen basischen Zinkhalogenide  $ZnBr_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  und  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  insofern, als sie aus ihnen durch Wegfall einer Anzahl Linien entstanden gedacht werden können. Außerdem unterscheiden sich diese »unvollständigen Diagramme« von den »vollständigen« der Zinksalze

1) Feitknecht, W., *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 28.

2) Derselbe, *Kolloid-Z.* **68** (1930) 184.

3) Feitknecht, W. und Fischer, G., *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 555.

4) Dieselben, erscheint demnächst in den *Helv.*

5) Feitknecht, W., *Helv. chim. Acta* **9** (1926) 1018; **16** (1932) 1302.



durch stärkeren Abfall der Linienintensitäten mit größeren Winkeln und vermehrte Untergrundschwärzung.

Vom basischen Zinkchlorid gelang es nun, millimetergroße Kristalle zu züchten, deren röntgenographische Untersuchung (Dreh-, Schwenk- und Laue-Aufnahmen) bisher folgendes ergab: die Kristalle sind trigonal,  $a = 6,34$ ,  $c = 23,60$  Å, Translationsgruppe rhomboedrisch, 1 Molekül in der rhomboedrischen Elementarzelle, Raumgruppe wahrscheinlich  $D_{3d}^5$ . Die Intensitätsgesetzmäßigkeiten und die verfügbaren Punktlagen machen es äußerst wahrscheinlich, daß die Zn-Atome hexagonale Netze der Kantenlänge  $a/2 = 3,17$  Å und im Abstand  $c/3$  bilden, d. h. Schichten derselben Struktur wie im hexagonalen  $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$ <sup>1)</sup>, aber mit größerem Abstand voneinander und rhomboedrisch verschoben<sup>2)</sup>. Mit Hilfe der hier gewonnenen Daten ließ sich das ziemlich linienreiche Pulverdiagramm sicher indizieren, wodurch dann auch eine eindeutige Indizierung der »unvollständigen Diagramme« der drei hochbasischen isomorphen Halogenide gelang. Diese Diagramme gehen aus demjenigen des basischen Zinkchlorids dadurch hervor, daß alle Linien mit  $h$  oder  $k$  ungerade fehlen. Auch hier ist also die Zelle hexagonal und die Translationsgruppe rhomboedrisch; die  $a$ -Achse kann aber halbiert werden.

Zur genauen Vermessung der Zellengröße wurde vom basischen Kobaltbromid eine Aufnahme in einer Kamera von 91,7 mm Durchmesser hergestellt, die mit Natriumchlorid geeicht war. Das Präparat war mit etwas Vaseline auf einen Kokonfaden aufgeklebt, die Schlitzblende hatte eine Öffnung von  $0,25 \times 4$  mm. Es wurde die ungefilterte Fe-Strahlung einer Ott-Röhre verwendet; Belichtungszeit  $2\frac{1}{2} h$  bei 32 kV<sup>3)</sup>.

Die Zelldimensionen ergaben sich zu  $a = 3,13 \pm 0,01$  Å,  $c = 24,7 \pm 0,1$  Å. Da die Dichte zu 3,18 bestimmt wurde, erhält man mit dem Molekulargewicht von 527,8  $z = 0,76$  oder rund  $\frac{3}{4}$ . Es kommen also auf die hexagonale Elementarzelle  $3\text{Co(OH)}_2 \cdot \frac{3}{4}\text{Co(OH)Br}$  und auf die rhomboedrische  $1\text{Co(OH)}_2 \cdot \frac{1}{4}\text{Co(OH)Br}$ . Es liegt deshalb der Gedanke nahe, den ganzzahligen Anteil der Formel auf feste Gitterplätze zu verteilen, die Atome aber, die nur in Bruchteilen vorhanden sind, also das  $\text{Co(OH)Br}$ , als mehr oder weniger ungeordnet anzunehmen.

Da das letztere unter dieser Annahme nichts zu der Linienintensität beiträgt, kann die Struktur als ein Kobalthydroxyd mit einer  $1\text{Co(OH)}_2$

1) Feitknecht, W., Z. Kristallogr. 84 (1932) 173.

2) Über die vollständige Strukturbestimmung soll später auf Grund von mehrtem Material berichtet werden.

3) Auch alle andern i. f. erwähnten Aufnahmen wurden mit dieser Anordnung erhalten.

enthaltenden rhomboedrischen Zelle aufgefaßt werden, was besonders auch dadurch nahegelegt wird, daß die  $a$ -Achse fast gleich derjenigen im gewöhnlichen Hydroxyd ist (s. w. u.).

Tabelle.

Parameterbestimmung der  $(OH)$ -Gruppen beim grünen basischen Kobaltbromid.

$(hkl)$	$I_{\text{beob.}}$	Berechnete Intensitäten für verschiedene Parameterwerte $u$		
		$u = 0,364$	$u = 0,370$	$u = 0,380$
003	6	152	143	120
006	5	79	61	36
009	0	33	20.	9
101	3	87	80	75
102	4	189	233	261
104	0	42	39	39
105	4	336	390	467
107	0	42	56	98
108	2	384	418	424
1 0 10'	0,5	74	121	232
1 0 11	2	354	314	237
110	4	155	155	155
113	2	280	264	232
116	1	194	159	113
202	1	113	121	135
205	1	169	194	216
208	0,5	205	219	219
212	1	168	173	193
215	0,5	235	259	292

Wir haben also in der rhomboedrischen Zelle unterzubringen  $1Co$  in  $(000)$  und  $2(OH)$  in  $\pm(uuu)$ . Der Parameter  $u$  muß so bestimmt werden, daß die Reflexe  $(hk4)$  und  $(hk7)$  (hexagonal) möglichst schwach werden, da sie, ebenso wie auch beim basischen Zinkchlorid, in den Diagrammen fehlen. Diese Forderung erfüllt am besten  $u = 0,364$ . Mit diesem Wert erhält man ein sehr ausgesprochenes Schichtengitter mit einem Abstand  $Co-O$  von  $1,96 \text{ \AA}$ . Die Radiensumme nach Goldschmidt beträgt  $2,14 \text{ \AA}$ . Kleinere Parameterwerte kommen also wohl kaum in Betracht. Dagegen würde man einen wesentlich größeren Parameter erwarten, wenn man annimmt, daß der Abstand  $Co-O$  etwa gleich sei demjenigen im Hydroxyd. Natta<sup>1)</sup> gibt an, daß dort  $u = \frac{1}{4}$  ist, entsprechend einem Abstand  $Co-O$  von  $2,17 \text{ \AA}$ <sup>2)</sup>; damit würde sich

1) Natta, G., Gazz. chim. Ital. 58 (1928) 344.

2) Berechnet mit den von uns bestimmten Zelldimensionen (s. w. u.).

für das basische Salz  $u = 0,380$  berechnen. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, gibt aber dieser Wert die beobachteten Intensitäten schlechter wieder, insbesondere wird (107) und (1010) zu stark, (006) zu schwach und das Verhältnis von (101) zu (102) unrichtig.

Dagegen läßt sich  $u$  im Bereich 0,364 bis etwa 0,370 nicht näher festlegen. Um nämlich die beobachteten mit den berechneten Intensitäten in Übereinstimmung zu bringen, muß noch angenommen werden, daß die Reflexe systematisch mit wachsendem  $l$  geschwächt werden. Für einen derartigen Effekt sind aber in den Diagrammen auch sonstige Anzeichen vorhanden: In der Zone (10 $l$ ), wo  $l$  von 1—11 läuft, ist besonders beim Kobaltchlorid eine zunehmende Verbreiterung der Reflexe mit wachsendem  $l$  zu sehen. (110) ist dann wieder scharf. Ein solches Verhalten ist bei einem unvollkommen gebauten Schichtengitter zu erwarten. Die Gitterfehler, die ja auch durch den erwähnten Gesamtabfall der Intensität nach größeren Winkeln und die vermehrte diffuse Strahlung<sup>1)</sup> angezeigt werden, bestehen wohl hauptsächlich darin, daß der Schichtenabstand nicht ganz konstant ist und die Schichten verbogen sind. Das scheint wegen der unregelmäßigen Einlagerung des Zwischenmaterials sehr verständlich. Gitterfehler dieser Art müssen aber gerade zu einer Verbreiterung und Schwächung der Linien führen, die mit  $l$  wächst.

Aus diesen Gründen wurde auch bei der Intensitätsberechnung von der Berücksichtigung des Polarisations-, Lorentz- und Temperaturfaktors abgesehen. Berücksichtigt sind also nur Atomformfaktor<sup>2)</sup> und Häufigkeitszahl  $z$ . Die Intensität wurde gleich  $z \cdot \Sigma^2$  gesetzt ( $\Sigma$  = Strukturfaktor).

Trotzdem glauben wir auf grund der Tabelle sagen zu können, daß der Abstand Co—O sicher kleiner als der nach Natta für das Hydroxyd berechnete Wert 2,17 Å ist und etwa zwischen 1,96—2,05 Å liegt. Die Forderung, daß die Reflexe ( $hk7$ ) schwach sein müssen, ermöglicht hier beim basischen Salz trotz des unvollkommenen Diagramms wegen des relativ hohen  $l$ -Wertes eine engere Parametereinschränkung als beim Hydroxyd. Der vorgeschlagene Parameterwert kann aber noch durch andere Erfahrungen gestützt werden. Wie erwähnt, gibt das isomorphe basische Zinkbromid III ein Diagramm, welches dem des Kobaltbromids genau gleicht, nur ist die Verbreiterung und Schwächung der Reflexe

1) Hengstenberg, J. und Mark, H., Z. Physik **61** (1930) 435; Brill, R., Z. Physik **61** (1930) 454; Fricke, R. und Ackermann, P., Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 177.

2) Nach James, R. W. und Brindley, G. W., Z. Kristallogr. **78** (1931) 470.

bei größeren  $l$ -Werten nicht so ausgeprägt. Wegen des sehr ähnlichen Streuvermögens von  $Co$  und  $Zn$  müssen also die Parameter der  $(OH)$  in den beiden basischen Salzen sehr ähnlich sein. Für Zinkhydroxyd ist nun aber der Abstand  $Zn-O$  genau bekannt aus der Strukturanalyse der rhombischen Modifikation<sup>1)</sup>. Dieser Abstand ist dort  $1,95 \text{ \AA}$ . Wenn dieser Wert um 5% vergrößert wird, entsprechend dem Übergang von der Koordinationszahl 4 im rhombischen  $Zn(OH)_2$  zu 6 im hexagonalen  $\alpha$ - $Zn(OH)_2$ , so berechnet man daraus für das basische Salz einen Parameter  $u = 0,367$ . (Die Zelldimensionen sind hier  $a = 3,145 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ).

Wegen dieser guten Übereinstimmung beim Zink schien es uns zweifelhaft, ob der beträchtliche Unterschied der Abstände beim Kobalt reell ist. Wir stellten daher eine Aufnahme von Kobalthydroxyd her, aus welcher wir  $a = 3,170 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,645 \pm 0,005 \text{ \AA}$  bestimmten. (Natta<sup>2)</sup> gibt an  $a = 3,190$ ,  $c = 4,66$ ). Mit den geschätzten Intensitäten dieser Aufnahme verglichen wir die mit  $u = \frac{1}{3}$  berechneten, entsprechend einem Abstand  $Co-O$  von  $2,05 \text{ \AA}$ . Es scheint uns, daß die Übereinstimmung mindestens ebenso gut, wenn nicht besser ist als mit dem von Natta angegebenen Wert  $u = \frac{1}{4}$ . Die Tabelle soll aber hier nicht wieder gegeben werden, da wir in anderem Zusammenhang auf die Frage der Hydroxyde zurückzukommen gedenken.

Es seien noch die Zelldimensionen des grünen basischen Kobaltchlorids angegeben:  $a = 3,13 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,8 \text{ \AA}$ , also gleich wie beim Bromid. Die Genauigkeit ist hier wegen der Linienverbreiterung geringer<sup>3)</sup>.

Interessant ist die Kontraktion der Hydroxydschichten in der  $a$ -Richtung um  $0,04 \text{ \AA}$  beim basischen Kobaltbromid- und Chlorid gegenüber dem reinen Hydroxyd. Dieser Unterschied ist bei der von uns erreichten Genauigkeit sicher reell. Die Kontraktion in der  $a$ -Richtung dürfte wohl mit der Trennung der Schichten in der  $c$ -Richtung von  $4,65$  auf  $8,23 \text{ \AA}$  zusammenhängen. Die Kontraktion einer einzelnen Atomschicht eines Ionenkristalls bei Entfernung der Nachbarschichten ist von Lennard-Jones theoretisch begründet worden<sup>4)</sup>. In unserem Fall handelt es sich allerdings nicht um einen reinen Ionenkristall, da in

1) Corey, R. B. und Wyckoff, R. W. G., Z. Kristallogr. **86** (1933) 8. S. hierzu auch Megaw, H. D., Z. Kristallogr. **90** (1935) 283.

2) Natta, G. und Passerini, L., Gazz. chim. Ital. **58** (1928) 597.

3) Die hier angegebenen Zelldimensionen dürften immerhin etwas genauer sein als bei Feitknecht und Fischer, Helv. chim. Acta **18** (1935) 555.

4) Lennard-Jones, J. E., Z. Kristallogr. **75** (1930) 215.



einem Schichtengitter die Schichten ja nur durch van der Waalssche Kräfte aneinander gebunden sind; die Kontraktion ist auch kleiner als die für Ionenkristalle berechnete.

Es ist natürlich denkbar, daß auch in der *c*-Richtung eine Verdichtung der Hydroxydschichten eintritt; doch scheint es uns in Betracht der Verhältnisse beim Zinksalz, daß sie nicht so groß sein kann, als der Differenz zwischen Nattas *u*-Wert für das Hydroxyd und dem unsrigen im Salz entspricht.

Die Betrachtung läßt sich leider einstweilen nicht auf das Zinkbromid ausdehnen, da der *a*-Wert des  $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$  nicht genau genug bekannt ist.

Zusammenfassend können wir sagen, daß wir auf Grund unserer Daten das Vorliegen von reinen Hydroxydschichten im Abstand 8,2 Å beim basischen Kobaltbromid und den isomorphen Substanzen für gesichert halten. Dann darf aber jetzt geschlossen werden, daß das Zwischenmaterial hier ungeordnet eingelagert ist; denn bei vielen anderen basischen Salzen, bei denen wegen des Auftretens derselben Linien auch auf das gleiche Grundgerüst von Hydroxydschichten geschlossen werden muß, gibt das Zwischenmaterial gewissermaßen Anlaß zu »Überstrukturlinien«, wodurch die Zelldimensionen und oft auch die Symmetrie abgeändert werden.

Das basische Salz geht aber aus dem Hydroxyd nicht einfach durch Aufweitung des Schichtenabstandes nach der *c*-Achse hervor, sondern die Schichten werden dabei noch rhomboedrisch gegeneinander verschoben; das heißt, daß einander zugekehrte, benachbarten Schichten angehörende (OH)-Gruppen hier senkrecht übereinander liegen, während sie im Hydroxyd nach Art der dichtesten Kugelpackung gelagert sind. Die Schichten werden bei den hier besprochenen Strukturen durch ungeordnet eingelagertes Material zusammengehalten; durch dieses Zwischenmaterial ist offenbar auch die gegenseitige Verschiebung der Schichten bedingt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen und stützen aufs beste die früher entwickelten Anschauungen über den Aufbau mancher basischer Salze der zweiwertigen Metalle.

Bern, Chemisches Institut und Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen den 6. Mai 1935.

---

# Beobachtungen über das Kristallwachstum an Alkalihalogeniden.

Von

Z. Gyulai, in Szeged (Ungarn).

(Mit 13 Textfiguren.)

**Zusammenfassung:** Es werden im folgenden rasch verlaufende Kristallisationsbeobachtungen unter dem Mikroskop an *NaCl* und *KCl*-Kristallen mitgeteilt und zwar an Kristallisationen aus Lösungen, aus der Dampfphase und aus der Schmelze. Alle Kristallisationsprozesse zeigen einige charakteristische Züge, die mit den Kossel-Stranskischen molekulartheoretischen Betrachtungen zu erklären sind.

1. Die Wachstumsverhältnisse der Kristalle wurden theoretisch von Kossel<sup>1)</sup>, Stranski<sup>2)</sup> und Volmer<sup>3)</sup> weitgehend geklärt. Kossel diskutiert in einem vor kurzem erschienenen Artikel<sup>4)</sup> die Vorteile der molekulartheoretischen Betrachtungen. Experimentelle Arbeiten sind am weitgehendsten mit der Kossel-Stranskischen Theorie in Übereinstimmung. So die klassischen Versuche von Spangenberg und Neuhaus<sup>5)</sup>, weiter die Versuche von Straumanis sowie Erdey Gruz und Volmer<sup>6)</sup> und Erdey Gruz<sup>7)</sup>. Die Versuche Spangenberg und Neuhaus sind an kugelförmig abgedrehten *NaCl*-Einkristallen ausgeführt. Die Kugel wurde in *NaCl*-Lösung gesetzt und langsam durch Verdampfung der Flüssigkeit wachsen gelassen. Hier sieht man unter gleichen Bedingungen gleichzeitig die Wachstumsverhältnisse aller kristallographischen Flächen. Straumanis<sup>8)</sup> beobachtet sublimierte *Mg*-Kristalle und findet Übereinstimmung mit der Stranskischen Theorie. Erdey Gruz beobachtet das Wachsen von kugelförmigen

1) Kossel, W., Die molekularen Vorgänge bei Kristallwachstum in Quantentheorie und Chemie. Leipziger Vorträge 1928.

2) Stranski, J. N., Z. physik. Chem. **136** (1928) 259; (B) **11** (1931) 342; (B) **17** (1932) 127.

3) Volmer, M. und Weber, A., Z. physik. Chem. **119** (1926) 277; Brandes, H., Z. physik. Chem. **126** (1927) 198; Brandes und Volmer, M., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 466.

4) Kossel, W., Ann. Physik (5) **21** (1934) 457.

5) Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Mügge Festband (A) **57** (1928) 1197; Neuhaus, A., Z. Kristallogr. **68** (1928) 15.

6) Erdey Gruz, F. und Volmer, M., Z. physik. Chem. (A) **157** (1931) 165.

7) Erdey Gruz, F., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 157.

8) Straumanis, H., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 317; **19** (1932) 64; **26** (1934) 246.

Silbereinkristallen, welche durch elektrolytisch ausgeschiedenes Silber weiterwachsen. In seiner Arbeit beobachtet er das Weiterwachsen nach Spangenberg auf ebenfalls kugelförmiger Metallunterlage.

## 2. Kristallwachstum aus Lösungen.

Folgende Zeilen bringen Beobachtungen, die mit Hilfe einfacher technischer Hilfsmittel die Grundzüge der Kosselschen Überlegungen gerade an  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KCl}$ -Kristallen vor Augen führen, also an den typischen heteropolaren Kristallen, für die die theoretischen Betrachtungen in erster Linie anwendbar sind.

Kossel sagt (S. 29)<sup>1)</sup> folgendes: »Man sollte hiernach erwarten, daß die Ebenen eines reinen Würfels vom Rande aus angelegt werden, indem zunächst eine Kette von einer Ecke aus den Rand „säumt“, die nächsten sich ihr parallel anschließen«. — Es ist nun im Mikroskop in einem eindampfenden  $\text{NaCl}$ -Lösungstropfen ein Vorgang zu beobachten, der mit den hier zitierten Behauptungen von Kossel in engster Beziehung zu stehen scheint. Ist die wässrige Lösung schon genügend eingedampft, so beginnen meistens am Rande des Tropfens kleine Kriställchen zu wachsen. Man kann nun Kristalle aussuchen, an welchen man nicht nur das Vorschieben einer Kante beobachten kann, sondern auch sehen kann, wie eine dünne Schicht von einer Ecke ausgehend der ganzen Kante entlang bis zur anderen Ecke tastet, und wie der Vorgang sich nacheinander sehr oft wiederholt. Man kann oft sehen, wie mehrere Schichten sich hintereinander vorarbeiten, wie es in der Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Kossel sagt (S. 27 seiner Abhandlung), »daß man mit der Möglichkeit rechnen muß, daß das Wachstum pulsierend verläuft«. Wir beobachten im Mikroskop tatsächlich, daß die Würfelmanten eines wachsenden Kristalls nicht stetig senkrecht auf die Kantenlänge vorgeschoben werden, sondern immer um die in Fig. 1 angedeutete Schichtenbreite sprungweise wachsen und dann ein Stillstand eintritt, bis eine neue Schicht von der Ecke aus vordringt.

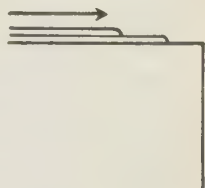


Fig. 1.  $\text{NaCl}$ -Kristallwachstum aus der Lösung; schichtenweises Wachsen der Würfelmanten; schematisch<sup>2)</sup>.

Beobachtet man diese Erscheinung weiter, so kann man folgendes sehen. Im späteren Verlaufe des Wachsens beginnt auf der Würfelfläche eine Vizinalpyramide zu wachsen. Bei entsprechender Beleuchtung kann

1) Leipziger Vorträge I. c.

2) Bisher gelang es mir nicht, die Erscheinung zu photographieren.

man dann sehr gut beobachten; wie ganze Pyramidenflächen nach Art des vorerwähnten Wachstums, also immer schichtenweise von einer Ecke oder Pyramidendiagonalen ausgehend, wachsen. Man kann die Front der Schichten, wo der Übergang von dem flüssigen in den festen

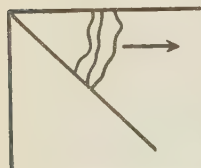


Fig. 2. Flächenhaftes Wachsen  $\text{NaCl}$ -Kristalle aus wässriger Lösung; schematisch<sup>2)</sup>.

Zustand ist, sehr gut beobachten. Das ist gerade die Erscheinung, welche Erdey Grúz und Volmer<sup>1)</sup> in ihrer Fig. 13 von Silberkristallen abgebildet haben. Hier arbeitet sich also eine Schicht nach vorwärts nicht mit gerader, sondern mit krummer Stirnlinie. Aber diese Stirnlinie ändert sich fortwährend; man sieht also, wie die Anlagerung des Stoffes von Stelle zu Stelle individuell vorgeht, und man hat den Eindruck, als ob diese irgendwie gehemmt wäre. Man kann beobachten, wie die Front kleine Verunreinigungen vor sich weiterschiebt. Man sieht, wie bei

größeren Kristallen dann mehrere Schichten hintereinander immer von einer Ecke ausgehend vorwärtsschreiten<sup>3)</sup>. Ist die Flüssigkeit völlig verdampft, so bleiben die letzten Schichten halb ausgebildet und bilden die Skelette der zuvor in Bildung gewesenen Schichten.

Die nähere Beobachtung dieser Skelette zeigt, daß die früher als krumm angesehene Stirnlinie tatsächlich aus feinen Ecken mit rechten Winkeln besteht. Wir gehen also nicht zu weit, wenn wir diese periodisch vordringenden Schichten aus einzelnen Ionenketten zusammengesetzt denken. Die beobachtete Art des Wachsens der Würfelkante und Fläche enthält auf den ersten Blick das Charakteristische der von Kossel angegebenen Art der Anlagerung von heteropolaren Ionen. Das Charakteristische ist der Beginn des Wachstums an den Ecken und Kanten und das periodische Aufeinanderfolgen einzelner Schichten. Die beobachtete Erscheinung zeigt aber noch mehr. Die Dicke der Schicht — die jetzt die periodische Anlagerung der Kosselschen Ionenkette nachahmt — ist von der Größenordnung 0,004 mm, enthält also eine überaus große Zahl von Ionen. Die beobachtete Erscheinung ist also ein extremer Fall der von Kossel erwähnten (S. 30 und 31), aber nicht diskutierten Art der Anlagerung von Ionenpaaren und höheren Kombinationen. Über die Faktoren, welche die beobachtete Form der Erscheinung, hauptsächlich die Schichtdicke bestimmen, ist vorläufig

1) l. c.

2) Bisher gelang es nicht, dies während des Wachsens zu photographieren.

3) Es steht mir leider die nötige Einrichtung, diese Erscheinung kinemographisch zu photographieren, nicht zur Verfügung.



nichts zu sagen. Entscheidend ist einerseits die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels oder der Grad der Übersättigung. Die Diffusion spielt dabei auch eine Rolle, und es ist vielleicht nicht ganz ohne Interesse zu erwähnen, daß bei der in Fig. 2 angegebenen Art des Wachstums an der Ecke, von welcher sich die Schichten ausbreiten, eine ganz auffallend intensive Bewegung — ähnlich einer sprudelnden Quelle — zu sehen ist. Man sieht hier nicht nur beim Abgang einer neuen Schicht, sondern auch in den Zwischenzeiten eine emsige Schlierenbewegung. Das fortgesetzte Studium dieser Übergangsschicht dürfte weitere experimentelle Befunde geben zu dem von Kossel (S. 30) erwähnten Fall von Anlagerung von Ionenpaaren und über die Hydratation von Ion, Paar, Keim und der Kristallfläche. Über die Auflagerung von Ionenpaaren geben später Angaben über Kristalle, welche aus Dampf niedergeschlagen sind (siehe weiter unten), Auskunft.

3. Kossel berechnet (S. 25) die Anlagerungsenergien dem absoluten Betrage nach, um sie mit der thermischen Energie zu vergleichen. Er findet, daß die Anlagerungsenergie um das hundertfache die thermische Energie bei Zimmertemperatur übertrifft. In der Fig. 3 gebe ich Abbildungen von aus Lösung gezüchteten *NaCl*-Kristallen, welche bei raschem Verdampfen sich nadelförmig entwickelt haben. Die Länge der Kristalle reicht bis zu einem halben Millimeter. Man sieht, daß einzelne Nadeln einen scharfen Knick haben, einzelne etwas gebogen sind. Die scharfen Knicke stammen höchstwahrscheinlich aus den in der Flüssigkeit schwebenden größeren Körperchen, welche den mit großer Geschwindigkeit vorwärtsschießenden Kristall getroffen haben. Die Wachstumsgeschwindigkeit dieser »Nadelkristalle« ist verschieden, aber immerhin sehr groß, von der Größenordnung 0,01—0,5 m/m pro Sekunde. Die leicht gebogenen Kristalle dürften ihre Biegung ebenfalls von der Kollision mit schwebenden kleinen Körperchen behalten haben, und es wirken vielleicht zudem kapillare Kräfte mit. Beobachtet man diese »Nadelkristalle« genauer, so kann man feststellen, daß sie die Richtung der Flächendiago-

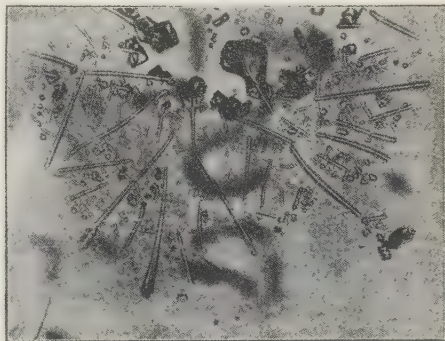


Fig. 3. *NaCl*-Kristalle aus wässriger Lösung gezüchtet. (Vergrößerung 90fach.)

nen eines Würfels bilden. Das sieht man meistens an jenen Enden, die verdickt sind und an denen man die Würfelkanten sehen kann, wie dies Fig. 3 an den größeren Kristallen zeigt, wo die Kristalle von einem Faden in einen regelrechten Würfel übergehen. Die Achsen der nadelförmigen  $\text{NaCl}$ -Kristalle repräsentieren also die Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit. Die Wachstumsverhältnisse waren bei diesen Kristallen also derart, daß die Kanten der Würfel noch unter mikroskopischer Größe geblieben sind. Macht man diese Versuche mit  $\text{KCl}$ -Lösung, so bekommt man leicht das in Fig. 4 wiedergegebene Bild. Hier sieht man, wie vom Rande der Lösung



Fig. 4.  $\text{KCl}$ -Kristalle aus alkoholhaltiger wässriger Lösung. (Vergrößerung 90fach.)

her Nadeln sich in das Innere des Tropfens vorschieben, aber auch, wie eine starke Tendenz herrscht, Würfelflächen zu bilden. Es bilden sich von einem Punkt der Diagonale ausgehend kleine Würfel und so entsteht in der Hauptrichtung eine Reihe von Würfelflächen. Aber die auf der Hauptrichtung senkrechten Diagonalen der Würfelflächen zeigen gleichfalls eine starke Tendenz, weiterzuwachsen. Aus der so neu sich ergebenden Kristallisationsrichtung bilden sich wieder Würfelreihen und dieser Vorgang wiederholt sich oft nacheinander. So entstehen die im Bilde sichtbaren kleineren Netze. Man sieht oft von einem Punkt aus plötzlich vier Nadeln senkrecht aufeinander nach außen herausschießen. Das geschieht dann, wenn ein Korn die Möglichkeit hat, in allen vier Diagonalenrichtungen gleichmäßig zu wachsen. Daß die Linien immer die Flächendiagonalen sind, erkennt man daran, daß sie immer ganz fein gezackt sind. Die Zacken aber sind eben die angefangenen Würfel-

kanten. Es herrscht also in jedem Punkt der Nadel die Tendenz, Würfel-  
flächen zu bilden. Dabei sieht man klar, daß der Vorgang des Wachstums  
eines  $\text{NaCl}$ - oder  $\text{KCl}$ -Kristalls immer an einer Ecke  
beginnt, und von hier aus die Würfelkanten zu wach-  
sen beginnen. Zur Veranschaulichung dieses Vorganges  
gebe ich noch in der Fig. 5 einen größeren  $\text{KCl}$ -Kristall.  
Hier sieht man klar, wie von den Eckpunkten alle  
vier Würfelflächen zu wachsen anfangen; es war aber  
nicht genügend Material vorhanden, um die Mitten  
ganz auszufüllen. In der linken Hälfte der Fig. 4  
sind seitliche Nadeln unter nicht rechten Winkeln  
angewachsen. Der Grund dazu kann sein, daß eine  
andere Flächenart die Hauptwachstumsrichtung  
bestimmt hat<sup>1)</sup>, oder vielleicht eine noch unbekannte andere Ursache.

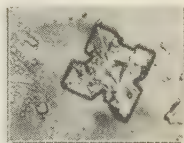


Fig. 5.  $\text{KCl}$ -Kristalle  
aus alkoholhaltiger  
wässriger Lösung  
gezüchtet. (Vergrö-  
ßerung 90fach.)

4. Es ist aus der Literatur bekannt, daß die verschiedenen Stoffe  
aus Lösungen anders kristallisieren, wenn in der Lösung zusätzlich ein  
neutraler Stoff gelöst ist. Ich habe das Wachsen von  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KCl}$ -  
Kristallen aus reinem Wasser beobachtet und ferner aus Wasser, dem  
noch etwas Alkohol beigemischt war. Im ganzen ist der Vorgang der-  
selbe, nur wenn der Tropfen noch nicht ganz verdampft ist, tritt etwas  
Auffallendes ein. Wir erhalten dann nämlich die Kristalle *a* und *b* in  
der Fig. 6. Fig. 6a zeigt den Kristall aus der Wasseralkoholmischung  
und 6b aus reinem Wasser. Die Stoffreste scheiden sich also aus der  
Wasseralkoholmischung überwiegend noch regelmäßig an den Ecken  
der Kristalle aus, wogegen aus reinem Wasser am Ende viel mehr neue  
Kerne gebildet werden, welche den Kristall spitzenartig umgeben.  
Fig. 6a zeigt also wieder, wie neue Schichten an den Eckpunkten an-  
fangen, wogegen in Fig. 6b dies viel weniger deutlich in Erscheinung  
tritt. Der Ursprung dieser Erscheinung ist nicht der Unterschied in  
dem generellen Wachstumsvorgang, er liegt aber auch nicht in Neben-  
umständen, wie Kapillarkräften, Viskosität der Lösungen, sondern wahr-  
scheinlich in einem Umstand, der mit der Hydratation der Ionen zu-  
sammenhängen dürfte. Die Wasserhülle um die Ionen ist in alkohol-  
haltiger Lösung nicht so vollkommen ausgebildet wie in reinem Wasser.  
Die Moleküle des Alkohols bilden nämlich mit den Wassermolekülen eine  
Lösung, also eine Verbindung, indessen keine mit den Salzmolekülen,

1) Herr E. Orowan machte mich auf die Wichtigkeit dieser Erscheinung auf-  
merksam. Für diese Liebenswürdigkeit und für manche Diskussionen sei ihm auch  
an dieser Stelle herzlich gedankt.



woraus ein Wettstreit zwischen den Salzionen und Alkoholmolekülen um die Wassermoleküle entsteht. Wenn also die Kristallisation der Lösung weit fortgeschritten ist, so scheiden sich die Ionen aus der Wasseralkoholmischung leichter aus, als aus dem reinen Wasser. Dies mag die Ursache sein, daß die Kristalle aus Lösungen mit Zusatz von *Mg*- und *Pb*-Salz wie in der Fig. 6a, schöner sind<sup>1)</sup> und daß am Ende noch die letzten Reste des Stoffes sich regelmäßig zum Mutterkristall anlagern.

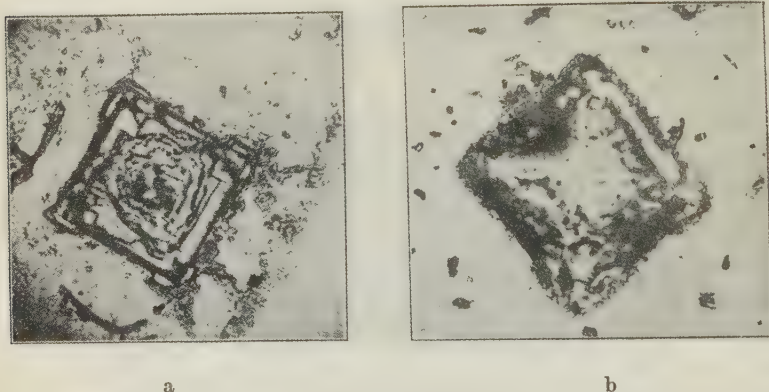


Fig. 6. *NaCl*-Kristalle: a aus alkoholhaltiger wässriger Lösung, b aus reiner wässriger Lösung gezüchtet. (Vergrößerung 90fach.)

Zu diesem Punkte kann ich noch erwähnen, daß die Bildung der Kerne aus der Wasseralkohollösung leichter erfolgt. Beobachtet man nämlich den eindampfenden Tropfen unter starker Beleuchtung von oben im Dunkelfeld, so sieht man, wie zuerst plötzlich dunkle Punkte erscheinen, sich in der Flüssigkeit bewegen, dann heller und deutlich größer werden und wie bei manchen schon Flächen aufblitzen. Man kann ganz selten sogar Fälle sehen, wo ein solcher Kern schon beinahe ein kleines Würfelchen ist, aber wieder verschwindet, sei es durch Strömungen aus dem Gesichtsfeld gebracht, sei es durch Auflösung. Das Wachsen eines Kristalls beginnt fast immer von einem Kern aus, welcher an der Glasunterlage aus irgendeiner Ursache festgehalten wird. Vergleicht man die Zahl der Kerne, so sieht man bereits aus rohen Schätzungen, daß aus der Wasseralkoholmischung viel mehr Kerne gebildet werden als aus reinem Wasser. Der zahlenmäßige Vergleich dürfte auch nicht schwer sein. Hier muß ich aber bemerken, daß bei dieser Überlegung der Grad der Übersättigung außer acht gelassen wurde. Bei

<sup>1)</sup> Sojiro Oka, J. Soc. chem. Ind. Japan **35** (1932) 178B—179B.



späteren quantitativen Vergleichen müßte der Übersättigungsgrad bei der Kernbildung in rein wässriger und in alkoholisch wässriger Lösung bestimmt werden.

### 5. Kristallwachstum aus der Dampfphase.

Beobachtet man das Kristallwachstum von  $\text{NaCl}$ -Kristallen aus dem Dampf unter dem Mikroskop, so erhält man für den Ablauf des Wachstumsvorganges in großen Zügen die gleichen Resultate. Die Ausführung der Versuche geschieht in einer elektrisch geheizten Drahtöse aus Platin, welche ein Körnchen  $\text{NaCl}$  enthält. Durch Regulierung des Heizstromes kann man das Körnchen zum Schmelzen oder zum Erstarren bringen. Durch richtige Einstellung des Heizstromes beginnen kleine Kristalle auf den kälteren Teilen des Körnchens zu wachsen. Man beobachtet drei verschiedene Typen von Kristallformen. Zuerst kleine Blöcke, welche regelrechte, meistens von den Ecken aus gestreifte Würfel sind. Wenn die Würfel groß genug sind, dann erhöhen sich die Ränder und es werden treppenartige Hohlräume gebildet. Dies ist sehr deutlich zu sehen, wenn am Anfang die Überhöhung der Ränder an kleineren Würfeln beginnt; dann sieht man in der quadratischen Oberfläche eine kleine kreisförmige Vertiefung. Das Wachstum geht von den Kanten aus, füllt manchmal nicht die ganze Fläche aus und man bekommt Figuren, wie man sie oft auch aus Lösungen erhält. Eine Aufnahme zeigt die Fig. 7.

Weiter beobachtet man kleine nadelförmige Säulen, und zwar mit einer schräg abgeschnittenen Kante (Fig. 8). Man sieht oft, wie die Spitze mit großer Geschwindigkeit sich vorschiebt, dann aber plötzlich nicht mehr in die Länge wächst, sondern anfängt sich abzustumpfen, und so der Raum zwischen  $ABC$  mit Stoff ausgefüllt wird und eine viereckige Säule entsteht. Von der Kante  $BD$  aus wächst der Kristall zum Würfel und allmählich wird die ganze Säule dicker. Das Wachsen geht auch hier von der Kante aus im Sinne von Kossel und die Verlängerung der Spitze dürfte die augenfällige Demonstration der Ionenanlagerung an der Spitze eines Würfels darstellen.

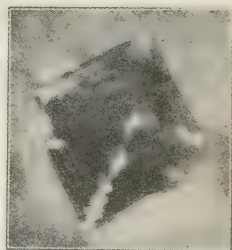


Fig. 7.  $\text{NaCl}$ -Kristall aus Dampf hergestellt. Gegen die Mitte treppenartig vertieft. Die tieferen Gebiete sind nicht genügend scharf abgebildet, doch sind einzelne Treppen gut sichtbar. (Vergr. 90fach.)

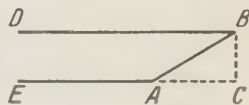


Fig. 8.  $\text{NaCl}$ -Kristallsäule aus Dampf. (Vergrößerung 90fach.)



Fig. 9.

Daß das Kristallwachstum von den Ecken ausgeht, zeigt die in Fig. 9 abgebildete Photographie eines aus Dampf entstandenen Kristallaggregates. Man sieht, wie die Vierecke von der Ecke aus weiterwuchsen und neue viereckige Platten zu bilden getrachtet haben, wodurch eine Reihe von viereckigen Platten entstand, welche in Richtung einer Flächendiagonale aneinandergereiht sind.

Fig. 9. *NaCl*-Kristalle aus Dampf gebildet. (Vergr. 90fach.) Es war nicht möglich, den Kristall genau in die Fokusebene der Objektivlinse einzudrehen. (Bei dem Versuch, ihn abzubringen, wurde der Kristall völlig zerstört.)

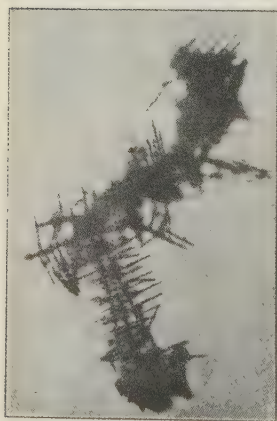


Fig. 10a.



Fig. 10a.



Fig. 10b.



Fig. 10c.

Fig. 10. *NaCl*-Kristalle aus Dampf. a Originalaufnahme. b Längsschnitt. c Querschnitt schematisch.

Läßt man aber die Verdampfung ganz langsam vor sich gehen, so entsteht ein ganz feines Gebilde, welches das dreidimensionale Analogon zu der in Fig. 5 dargestellten Wachstumsart sein dürfte. Es entsteht so ein tannenartiges Gebilde auf einer dünnen, spitzen Säule. Die Seitenzweige ordnen sich in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen. Eine Lichtbildaufnahme zeigt die Fig. 10a. Die Fig. 10b und 10c zeigen die Anordnung schematisch im Längsschnitt und Querschnitt. Läßt man diese tannenartigen Gebilde weiter wachsen, so sieht man, daß jede Säule selbst weitere Seitenzweige zu bilden trachtet, wodurch komplizierte Gebilde entstehen.

Es muß hier bemerkt werden, daß ähnliche Verzweigungen oder Seitenzweige auch mit schiefen Winkeln beobachtet wurden (ohne einen Mikromanipulator konnte ich diese nicht in den Einzelheiten verfolgen).

## 6. Kristallwachstum aus der Schmelze.

Die obenerwähnte kleine Platinöse macht es möglich, die Kristallisation einer  $\text{NaCl}$ - oder  $\text{KCl}$ -Schmelze auch mikroskopisch zu verfolgen. Man muß nur dafür Sorge tragen, daß der Heizstrom recht fein reguliert werden kann. Durch entsprechende Formgebung der Platinöse erreicht man leicht, daß das Abkühlen der Schmelze immer von einer bestimmten Stelle des Tropfens ausgeht. Stellen wir den Heizstrom so ein, daß der Tropfen ganz langsam zu erstarren beginnt und verfolgen wir im Mikroskop diesen Vorgang, so sehen wir zuerst eine scharfe Trennungslinie zwischen der festen und flüssigen Phase ganz langsam fortschreiten. Stellen wir den Heizstrom wieder ruckweise auf einen niedrigeren Wert, so erstarrt die ganze Schmelze augenblicklich und wir sehen an der Oberfläche ein Wirrwarr feiner Linien. Regulieren wir den Strom jedoch zwischen den zwei angegebenen Grenzen mäßig langsam auf kleinere Werte, so sehen wir von dem erstarrten Gebiet einige Spitzen hervorschießen, welche in 4—3 Sekunden den ganzen Tropfen durchdringen, und ferner seitlich tannenartig weitere Zweige vorstoßen. Durch Übung erreicht man, daß man trotz der Schnelligkeit des Vorganges genau beobachten kann, wie die Spitze rasch vorwärts geht und sich nach hinten verbreitet, also wieder dieselbe Erscheinung, welche wir am  $\text{KCl}$  bereits in einer Photographie festgehalten haben.



Fig. 11. Kristallwachstum aus  $\text{NaCl}$ -Schmelze schematisch.

Läßt man den ganzen Tropfen schmelzen und verkleinert man den Heizstrom plötzlich, so gelingt es nach einigem Probieren, ein anderes Bild zu erzeugen. Man sieht dann auf der Oberfläche des flüssigen Tropfens auf einmal von einem Punkt aus vier Zweige hervorschießen, wie es Fig. 12 schematisch zeigt, also wieder das in Fig. 5 abgebildete Phänomen des in vier Richtungen gleichmäßig wachsenden Kernes. Es ist für das Auftreten dieser Erscheinung höchstwahrscheinlich nötig, daß aus der Luft ein Kriställchen auf die Oberfläche fällt. Wenn die Temperatur des Tropfens gerade so ist, daß der hineingefallene Kristall bereits nicht mehr schmilzt, sondern die Kristallisation aus-



Fig. 12.  
Kristallwachstum  
aus  $\text{NaCl}$ -Schmelze  
schematisch.

löst, so wächst es natürlich gleichmäßig in den Richtungen der Würfel-flächendiagonalen. In diesem Zustand bilden sich die Kristalle in der Oberfläche des Tropfens aus, weil hier die tiefste Temperatur herrscht. Man würde erwarten, daß es leicht gelänge, die so entstandene Anfangsfigur in

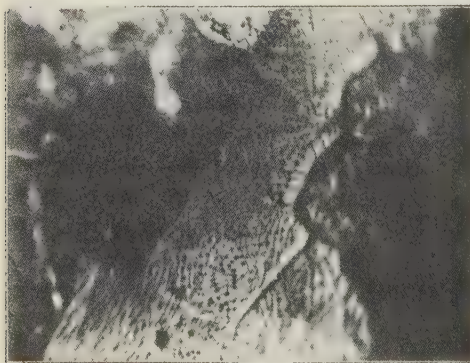


Fig. 13. Kristallskelett einiger kreuzförmiger Kristallbildungen nach dem Erstarren des  $\text{NaCl}$ -Tropfens stark deformiert. (Vergr. 90fach.)

der völlig erstarrten Schmelze zu erhalten. Das gelingt aber in den seltensten Fällen und auch dann ungenügend, weil bei dem Erstarren des ganzen Tropfens die anfänglichen Oberflächenkristalle durch Kristalle, welche später von unten her wachsen, aufgezehrt werden. Fig. 13 zeigt wohl nicht alle Feinheiten des noch schwimmenden Kristallgebildes, aber doch deutlich die rechtwinklige

Anordnung, das charakteristische Merkmal des Gebildes. Es handelt sich um eine rasche Rekristallisation oder Umkristallisation, welche sich hier abspielt. Eine kinematographische Erfassung der Erscheinung dürfte von Interesse sein. Es muß hier allgemein bemerkt werden, daß alle hier beschriebenen Kristallisationsprozesse kinematographisch aufgenommen nicht nur zur Demonstration, sondern auch zur quantitativen Verfolgung des zeitlichen und räumlichen Ablaufs dienen könnten.



## 7. Diskussion über das Wesen des Kristallkerns.

Aus dem Vorhergehenden kann man wohl den Schluß ziehen, daß das Kristallwachstum in allen drei Fällen (also aus der Lösung, aus dem Dampf und aus der Schmelze) nach den gleichen Regeln vor sich geht. Die hier beschriebenen Versuche bilden gegenüber der äußerst langsamen Ausscheidung an geschliffenen Kugeloberflächen das andere Extrem der Kristallzüchtung. Hier muß der Kristall rasch wachsen und zwar an gleichzeitig gebildeten Kernen. Die Versuche können also, wenn sie noch weiter ergänzt werden, gerade darüber Klarheit schaffen, wie ein Kern zu wachsen beginnt. Aus den bisherigen Versuchen darf man wohl sagen, daß ein zweidimensionaler Kern in der Diagonalrichtung der Würffläche zu wachsen anfängt. Im Dampf sieht man drei aufeinander senkrechte Hauptwachstumsrichtungen, aber man bemerkt auch Abzweigungen unter anderen Winkeln. Roh beurteilt dürften hier wohl die Würfelkanten in den Richtungen der Flächen-diagonalen weiterwachsen oder die Richtungen der Würfeldiagonalen die Hauptwachstumsrichtungen sein.

Bei den Kugelwachstumsversuchen von Spangenberg und Neuhaus<sup>1)</sup> geht das Aneinanderreihen der Ionen einzeln oder in wenigen von Paaren vonstatten. Bei der hier untersuchten, raschen Kristallisation bilden dagegen sehr viele Ionenpaare die einzelnen Bausteine, scheinbar in einer vorgebildeten Ordnung.

Die Ergebnisse der Kristallwachstumsbeobachtungen aus Lösung, Dampf und Schmelze an Alkalihalogeniden zeigen so einen einheitlichen Charakter und sind als eine Veranschaulichung der Grundgedanken der Kossel-Stranskischen Theorie zu betrachten.

Die Versuche sind mit Mitteln ausgeführt worden, welche die Rockefeller-Stiftung zur Verfügung gestellt hat. Aufrichtigen Dank muß ich Herrn Prof. Gelei für die Überlassung der mikrophotographischen Apparate und Herrn Praktikanten Dr. Párducz für seine Hilfe bei den Mikroaufnahmen abstatten.

---

1) Spangenberg, Neues Jb., Mineral., Geol., Paläont. Mügge Festband 1928, 1498; Z. Kristallogr. 68 (1928) 1. Neuhaus, A., Z. Kristallogr. 68 (1928) 15.

Szeged, Ungarn, Januar 1935. Physikalisches Institut der Franz-Josef-Universität.

Eingegangen den 4. Mai 1935.

# Erschließung der absoluten Röntgen-Intensitäten mit Hilfe anderer physikalischer Daten<sup>1)</sup>.

Von

A. Hettich in München.

Außer der Superposition, Gleichung (I), gilt eine weitere einfache funktionelle Beziehung zwischen Strukturamplituden und Dichteverteilung, Gleichung (II). Darin gehen die Amplituden als Quadrate (Intensitäten) ein, die Phasenwinkel sind eliminiert. Das als diese Summe von Quadraten definierte gesamte Streuvermögen eines Kristalles hängt nicht ab von den Details seiner strukturmäßigen Anordnung, sondern lediglich von seiner Packungsdichte und gewissen spezifischen Konstanten (A) der beteiligten chemischen Elemente. Gleichung (III) zeigt, wie die absolute Größe der Röntgenintensitäten sich ohne im Einzelfall nötige Intensitätsmessung bestimmen läßt.

Die besonders von W. L. Bragg und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> entwickelte fourieranalytische Berechnung von Dichtebildern der Kristallstrukturen ist nur dann eindeutig ausführbar, wenn die absolute Größe der Intensitäten bekannt ist<sup>3)</sup>. Der direkte röntgenographische Weg zu diesem Ziel ist mit technischen Schwierigkeiten verbunden. Im folgenden soll gezeigt werden, daß es eine Beziehung gibt, welche die Summe der Intensitäten mit anderen physikalischen Daten auszudrücken erlaubt.

Es sei

$$\varrho_{xyz} = \sum F_{hkl} \cdot \sin \varphi_{hklxyz} \quad (I)$$

die Fourierentwicklung für die als periodische Funktion des Raumes aufgefaßte Kristallstruktur. Darin ist  $\varphi = \varphi_{hkl000} + 360^\circ (hx/a + ky/b + lz/c)$ , wenn  $a, b, c$  die Elementarkanten. Es sei mit Rücksicht auf die nachherige Verknüpfung mit praktischen Rechengrößen unter jedem zu den Indizes  $h, k, l$  gehörigen Gliede der rechten Seite von (I) schon die Summe von zwei (»inversen«) Fouriergliedern ( $hkl$ ) und  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ) verstanden, während

1) Diese Arbeit hat der Redaktion in anderer Form bereits am 3. Nov. 1934 vorgelegen.

2) Bragg, W. L., und West, J., Z. Kristallogr. **69** (1928) 118; Warren, B. und Bragg, W. L., Z. Kristallogr. **69** (1928) 168; Bragg, W. L., Proc. Roy. Soc. London A **126** (1929) 537; Bragg, W. L., und West, J., Philos. Mag. **10** (1930) 823; West, J., Z. Kristallogr. **74** (1930) 306.

3) Vgl. Lonsdale, K., Proc. Roy. Soc. London A **133** (1926) 536.

4) Über die zahlenmäßige Bedeutung dieser Größen siehe Darwin, C. G., Philos. Mag. **27** (1914) 315 und 675; Bragg, W. L., und West, J., Z. Kristallogr. **69** (1928) 123 ff.

dabei das Glied  $F_{000}$  ( $\sin \varphi_{000xyz} = \text{Eins}$ ) direkt identisch mit dem Fouriergliede (000) sei.

Quadriert man (I), so erhält man:

$$\varrho_{xyz}^2 = \Sigma \Sigma F_{hkl} \cdot \sin \varphi_{hklxyz} \cdot F_{h'k'l'} \cdot \sin \varphi_{h'k'l'xyz}, \quad (\text{Ib})$$

wobei die Indizierung  $h, k, l$  bzw.  $h', k', l'$  andeutet, daß alle Glieder von (I) mit allen zu multiplizieren und die Produkte zu summieren sind.

Integriert man (Ib) über das Raumvolum  $V$  der Kristallzelle, so leiten sich nur von Produkten mit »gleichartiger« Indizierung ( $hkl, hkl$ ) Beiträge, nämlich im allgemeinen von der Form

$$\int_0^V F_{hkl}^2 \cdot \sin^2 \varphi \cdot dv = V \cdot \int_0^{2\pi} F_{hkl}^2 \cdot \sin^2 \varphi \, d\varphi = \pi V \cdot F_{hkl}^2 \quad 1)$$

ab, insonderheit dagegen vom Produkt mit der Indizierung (000, 000) der Beitrag  $V \cdot F_{000}^2$  2). Im Gegensatz dazu liefert jedes der Produkte mit »gemischter« Indizierung, d. h. mit  $(hkl) \neq (h'k'l')$ , den Beitrag Null<sup>3)</sup>. Diese Behauptungen folgen aus obiger Definition von  $\varphi$ .

Die Integration von (Ib) führt somit auf die Beziehung

$$\int_0^V \varrho_{xyz}^2 \, dv = V \cdot F_{000}^2 + \pi V \cdot \Sigma F_{hkl}^2 \quad 4). \quad (\text{II})$$

In (II) sind die Strukturamplituden  $F_{hkl}$  als Summe ihrer Quadrate, der Intensitäten, enthalten, die Phasenwinkel kommen darin nicht mehr vor. — Der Satz (II) beweist u. a., daß die »Gesamtstrefähigkeit«  $\Sigma F_{hkl}^2$  eines Kristalles von der Struktur so weit unabhängig ist, als es nur auf die jeweils resultierende Packungsdichte und die  $\varrho$ -Funktionen wohl im Grunde wenig veränderlicher Strukturbestandteile, der Atome, ankommt. Folgender gedanklicher Modellfall illustriert dies in geeigneter Weise: Die Kristallzelle  $V$  enthalte eine gewisse Anzahl von Atomen, zusammen vom Volumen  $v$ , innerhalb dessen eine konstante Ladungsdichte  $e$  herrsche. Dann ist  $F_{000} = ev/V$  und (II) kann geschrieben werden:

$$\pi \Sigma F_{hkl}^2 = v(V - v) \cdot e^2/V^2 = F_{000}^2 \cdot (V/v - 1). \quad (\text{IIb})$$

1) Man denke sich einen Teil der Volumelemente  $dv$  von ihrem ursprünglichen Platze weggenommen und an anderer Stelle wieder jeweilig so angefügt, daß das Volum  $V$  nunmehr die Gestalt von rechtwinkligen, zu den Fourierwellenebenen planparallelen Quadern annimmt.

2) Die Sonderstellung des Indextripels (000) rührt daher, daß die »Wellenlänge« der zugehörigen Fourierwelle, in Gegensatz zu allen übrigen Indextripeln ( $hkl$ ), nicht von gleicher oder kleinerer Größenordnung als die Elementarkanten, sondern unendlich groß ist, so daß von dieser Fourierwelle sozusagen nur ein kleines Stück ihres Maximums im Kristall Platz hat.

3) Vgl. z. B. Lense, J., »Reihenentwicklungen in der mathematischen Physik«, W. de Gruyter & Co. 1933, Einleitung, S. 10.

4) Wie hier nicht näher ausgeführt sei, läßt sich dieser Satz als Energieerhaltungssatz in einem akustischen System (I) deuten und auch mit entsprechenden mathematischen Mitteln ableiten.

Nun ist das erste Glied,  $V \cdot F_{000}^2$ , der rechten Gleichungsseite von (II) eine ohne röntgenographische Intensitätsmessung zugängliche Größe<sup>1)</sup>. Und andererseits stellt die linke Gleichungsseite,  $\int \varrho^2 dv$ , eine Summierung dar, zu welcher offensichtlich jedes materielle Element  $\varrho dv$  des Kristalles additiv, d. h. ohne Rücksicht auf die übrigen Strukturbestandteile, einen Beitrag  $\varrho^2 dv$  beisteuert. Man darf also erwarten, daß sich das Integral  $\int \varrho^2 dv$  jeweils in Beiträge auflösen läßt, die den vorhandenen Atomen zuzuschreiben sind und insoweit unveränderliche Eigenschaften der betreffenden chemischen Elemente vorstellen, als sich die Ladungsverteilung ihrer Atome bei der chemischen Verbindungsbildung nicht geändert hat. Verfügt man nun über derartige Atomkonstanten  $A$ , bzw. eine Summe  $\Sigma A$ , die — bei geleisteter entsprechender allgemeiner Vorarbeit — für einen speziellen zu untersuchenden Körper nunmehr einfach aus dessen chemischer Formel und dem Molekularvolumen<sup>2)</sup> abgenommen werden kann, so ist auf Grund dieser Angaben ohne weitere röntgenographische Intensitätsmessung die Summe der Intensitäten vorhersagbar als:

$$\Sigma F_{hkl}^2 = 1/(\pi V) \cdot \Sigma A - (1/\pi) \cdot F_{000}^2. \quad (\text{III})$$

Die Zählung unter dem Summenzeichen hat hierbei in gleicher Weise wie für (I) zu erfolgen.

Das zur Zeit zur Verfügung stehende Material an Intensitätsmessungen reicht leider nicht aus, um die  $A$ -Werte der Atome (»Inkrement«) zu gewinnen. Für Verbindungen nichtdeformierbarer Edalgasungen kann man indessen bereits heute die Beiträge  $A$  auch aus den Atomformfunktionen berechnen; das Integral  $\int \varrho^2 dv$  ist für kugelsymmetrische Atome  $4\pi \int_0^\infty r^2 \cdot \varrho(r)^2 dr$ , wo  $\varrho(r)$  die Ladungsdichte im Abstand  $r$  vom Atommittelpunkt. Es sei bemerkt, daß sich aus Abweichungen von der Additivität so bestimmter Röntgenstrefähigkeiten von Kristallen von den experimentell gemessenen voraussichtlich Schlüsse auf die darin vorhandenen Deformationen ziehen lassen werden, in ähnlicher Weise, wie aus der Nichtadditivität der optischen Atom- und Ionenrefraktionen auf chemische Bindungsverhältnisse geschlossen worden ist<sup>3)</sup>.

1) Die Größe  $F_{000}$  ist nichts anderes als die durchschnittliche Ladungsdichte des Kristalls, wie man sofort erkennt, wenn man (I) über den Raum der Kristallzelle integriert (vgl. Fußnote 155).

2) In der nachfolgenden Gleichung (III) kommt es nicht auf die absolute Anzahl der Atome in der Kristallzelle  $V$ , sondern nur auf den Quotienten beider Größen an.

3) Fajans, K., Naturwiss. 11 (1923) 465 und Z. Elektrochem. 34 (1928) 502.



# The Crystal Structure of Nickel Sulphate Heptahydrate $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

By

C. A. Beevers and C. M. Schwartz in Manchester.

(With 5 figures.)

## 1. Introduction.

Nickel sulphate heptahydrate is a member of an iso-dimorphous group of crystals which includes the following:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombic	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Monoclinic
$\text{MgCrO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{FeSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{CoSeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	

The present work is the derivation of the orthorhombic structure.

Previous results concerned with the orthorhombic series are those of Cardoso<sup>1</sup>), Westenbrink<sup>2</sup>), and Barnes and Hunter<sup>3</sup>). The unit cell determinations are shown in Table I.

Table I.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
Cardoso	Westenbrink	Barnes and Hunter	Westenbrink	Beevers and Lipson <sup>4</sup> )
11.94 Å	11.91 Å	11.89 Å	11.86	11.8 Å
12.03	12.02	12.01	12.08	12.0
6.865	6.87	6.86	6.81	6.80

The crystal class is orthorhombic bisphenoidal, and the space-group  $P2_12_12_1$  ( $V_4$ ). There are four molecules to the unit cell, and all atoms must lie in general positions. No previous attempt to find the 39 parameters involved has been published.

1) Cardoso, Z. Kristallogr. **63** (1926) 19.

2) Westenbrink, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **29** (1926) 1223.

3) Barnes and Hunter, Nature **130** (1932) 96.

4) Unpublished.

For the purposes of this paper we shall choose an origin of coordinates which is shifted by  $\frac{1}{4}$  in the  $x$  direction from the origins of Wyckoff and Astbury and Yardley, so that the equivalent points of the space-group become:

$$(xyz) \quad (\bar{x}\bar{y}\frac{1}{2}+z) \quad (\frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2}-y\ \bar{z}) \quad (\frac{1}{2}-x\ \frac{1}{2}+y\ \frac{1}{2}-z).$$

This brings the origin to a position on one of the screw-axes parallel to  $c_0$ , which means that a projection of the structure on to the (001) plane has a centre of symmetry.

## 2. Determination of $x$ and $y$ parameters of $Ni$ and $S$ .

The first work done was an attempt to find the  $Ni$  and  $S$  positions in the  $x, y$  plane by the method of A. L. Patterson<sup>1</sup>). This method involves a double Fourier series using the values of  $F^2$  as the coefficients, and is thus independent of the signs of the  $F$ 's. It gives peaks whose positions with respect to the origin correspond to vectors between atoms in the crystal. There are, of course, a very large number of such vectors in a crystal containing many atoms in general positions. However the analysis of the resulting projection is not as difficult as would at first appear, for the  $Ni$ - $Ni$  vectors should be most prominent ( $Ni$  being the

heaviest atom present) and should be related to each other. Thus if the  $Ni$  coordinates are  $(x_1, y_1)$  in the structure we have to expect three  $Ni$ - $Ni$  peaks at  $(\frac{1}{2}-2x_1, \frac{1}{2})$   $(2x_1, 2y_1)$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2y_1)$  in the projection.

The values of  $F^2$  used were estimated from the  $(hk0)$  spot intensities. To place these estimates on an absolute scale a number of intensities were measured on the ionization spectrometer, using the slip method described

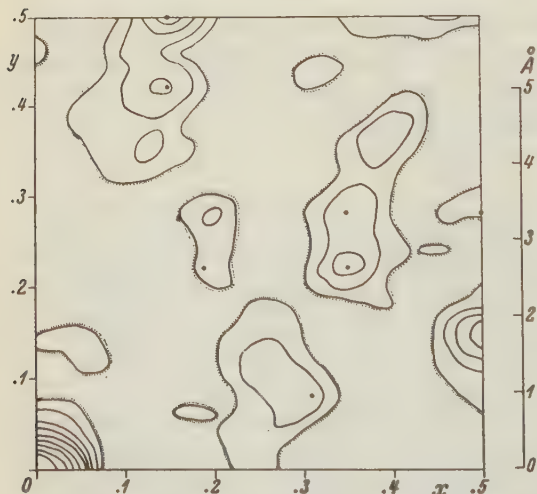


Fig. 1. Patterson synthesis of the  $(hk0)$  intensities. Contours are drawn at levels of 110 and every 10 up to 150, and then every 20. The origin peak goes up to 247.

1) Physic. Rev. **46** (1934) 372.

by Bragg and West<sup>1</sup>). The calculation of the Fourier series was carried out by the method described by Beevers and Lipson<sup>2</sup>).

The resulting summation is shown in Figure 1. It is only necessary to consider one quarter of the full cell, and to imagine vertical reflection planes at the edges. It will be seen that along the line  $y = \frac{1}{2}$  there is indeed a large peak, with  $x$  coordinate .15, suggesting that  $x_1 = .175$ . We next look out for a peak at  $x = 2x_1 = .35$ , and find two peaks, with  $x = .22$  and  $y = .28$ , respectively, suggesting that  $y_1 = .11$  or .14. The third peak should therefore be at  $(\frac{1}{2}, .28)$  or  $(\frac{1}{2}, .22)$ . No such large peak is to be found, however, although the background of the summation is everywhere high, (of the order of 100).

We shall see later that the  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2y_1)$   $Ni-Ni$  peak is actually at  $(\frac{1}{2}, .28)$  but does not stand out well from the background.

The  $x$  and  $y$  parameters of  $Ni$  may be found with certainty by a determination of the difference of the  $(h00)$  and  $(0k0)$   $F$ 's observed from crystals of  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  and  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . For these sets of planes the structure-factors are  $\cos 2\pi hx$  and  $\cos 2\pi ky$ , respectively. The intensities were measured with the X-ray spectrometer using the crystal-slip method.

Table II shows the results for the  $(h00)$  planes. Columns 1 and 2 give the  $F$  values of the various planes for the two crystals, column 3 the difference in the atomic scattering factors of  $Ni$  and  $Mg$  (this is the greatest possible change in the  $F$ 's) and column 4 is the change of  $F$  (i. e. column 1 minus column 2) divided in each case by column 3. Column 4 should therefore be equal to the structure factor ( $\cos 2\pi hx$ )

Table II.

Plane	$F$ values		Change of $f$ value $Ni-Mg$	Ratio	$\cos 2\pi hx$		
	$MgSO_4$	$NiSO_4$			$x$		
					.06	.08	.10
200	$5\frac{1}{2}$	0	16	.34	.73	.54	.31
400	6	0	13	.46	.06	.43	.81
600	< 1	12	11	1.00	.64	.99	.81
800	< $1\frac{1}{2}$	6	9	.50—.78	.99	.64	.31
1000	< $1\frac{1}{2}$	0	8	< .19	.81	.31	1.00
1200	< 2	$7\frac{1}{2}$	8	.69—1.10	.19	.97	.31
1400	< 2	7	7	.71—1.28	.54	.73	.81
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)		

1) Bragg and West, Z. Kristallogr. **69** (1928) 120.

2) Philos. Mag. **17** (1934) 855.

and the remaining columns show the value of  $\cos 2\pi hx$  for  $x = .06, .08, .10$ . Comparison of columns 4 and 5 shows that the  $Ni$   $x$  parameter is .08 or the associated value .17, which gives the same value of  $\cos 2\pi hx$ . This confirms very well the value .17 deduced from the Patterson synthesis. This value of  $x$  was therefore adopted.

An identical procedure may be carried out for the  $(0k0)$  planes with the results of Table III. The best agreement here is obtained with  $y = .10$  (or the associated value .15).

Table III.

Plane	F values		Change of f value Ni-Mg	Ratio	$\cos 2\pi ky$		
	MgSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>			y		
					.08	.10	.12
0 2 0	8½	8	16	.03	.54	.31	.06
0 4 0	9½	< 3	13	.50—.96	.43	.81	.99
0 6 0	< 1	7	11	.54—.73	.99	.81	.19
0 8 0	13	10	9	.33	.64	.31	.97
0 10 0	< 3½	8	8	.56—1.44	.31	1.00	.31
0 12 0	< 2	< 2	8	0—.50	.97	.31	.93
0 14 0	8	13½	7	.79	.73	.81	.43
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)		

The Patterson synthesis had given roughly the same two alternative values of  $y$  and choice between them was made from a consideration of the change in intensity (when  $Mg$  is replaced by  $Ni$ ) for the more general  $(hk0)$  reflections. Spot intensities from rotation photographs were sufficient for this purpose, and there was good agreement between change of intensity and the value of the  $Ni$  structure factor calculated for the position (.17, .10). The other possibility (.17, .15) gave bad agreement here. Three examples are given in Table IV. The  $Ni$  position was therefore taken to be close to (.17, .10).

Table IV.

Plane	Observed Intensities		Structure Factor of $Ni$			
	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	NiSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	x (.17)	y (.15)	x (.17)	y (.10)
2 3 0	o	m, w—m	.26		.80	
3 5 0	o	w—m	.00		1.00	
9 7 0	o	o	.93		.30	

The Patterson synthesis can now be used to derive the  $S$  position. After the  $Ni$ - $Ni$  peaks the next largest peaks to be expected in Figure 1



are those corresponding to  $Ni-S$  vectors. If the  $Ni$  is at  $(x_1 \ y_1)$ , and equivalent points, and the  $S$  at  $(x_2 \ y_2)$  then there will be four such peaks at positions  $(x_1 - x_2 \ y_1 - y_2)$   $(x_1 + x_2 \ y_1 + y_2)$   $(\frac{1}{2} + x_1 - x_2 \ \frac{1}{2} - y_1 - y_2)$   $(\frac{1}{2} - x_1 - x_2 \ \frac{1}{2} + y_1 - y_2)$ . If we write  $x = x_1 + x_2$ ,  $x' = x_1 - x_2$ ,  $y = y_1 + y_2$ ,  $y' = y_1 - y_2$  the expected peaks are at  $(x' \ y')$   $(x \ y)$   $(\frac{1}{2} + x' \ \frac{1}{2} - y)$   $(\frac{1}{2} - x' \ \frac{1}{2} + y')$ . Now three of the remaining large peaks in the  $F^2$  synthesis together with a smaller peak at (.19 .22) do satisfy these conditions. The four sets of parameters are (.19 .22) (.45 .42) (.31 .08) (.35 .28), from which we may derive

$$x_1 = .17, \ y_1 = .10, \ x_2 = .02, \ y_2 = .32.$$

These values of  $x_1$  and  $y_1$  confirm those found previously. It is interesting to note, therefore, that both  $Ni$  and  $S$  parameters were found independently from the Patterson synthesis, but the  $Ni \ y$  value derived from a consideration of the  $Ni-S$  peaks was not wholly supported by the  $Ni-Ni$  peaks, a fact which did not give us enough confidence to use the  $Ni$  and  $S$  parameters derived from the Patterson synthesis alone for further work. However the  $Ni$  parameter values being confirmed by the  $(h00)$  and  $(0k0)$  intensity changes described above showed that the discrepancy was in the  $F^2$  synthesis, and these parameters were accepted as good approximations.

### 3. Determination of remaining parameters.

The oxygen and water  $x$  and  $y$  parameters were found from a double Fourier synthesis using the  $(hk0)$  planes. The signs of the  $F$ 's were obtained from two considerations, a) the signs of the  $Ni$  and  $S$  contributions to the structure factors, b) the change of intensity when  $Ni$  is replaced by  $Mg$ . The signs obtained by the two methods agreed in general. The first synthesis was carried out using only those planes whose signs were beyond doubt. The projection obtained indicated roughly the positions of the oxygens and waters, but the peaks were badly shaped. However the approximate structure thus obtained permitted about twenty more planes to be brought into the series and a second synthesis gave the result of Figure 2 (upper portion). The  $F$ 's used are shown in Table VI.

The  $(hk0)$  projection suggested that six of the waters are around  $Ni$  in an approximate octahedron and that the  $SO_4$  group is of the usual shape and size. Making assumptions as to interatomic distances, it should therefore have been possible to deduce the whole structure. However it was not found easy to obtain in this way values of the  $z$ 's

which gave very good agreement of the  $(h0l)$  intensities. A double Fourier synthesis on the  $(010)$  face was therefore carried out. The  $F'$ 's were again obtained from rotation photographs, and the signs were calculated from the approximate structure. The resulting projection is shown in Figure 2, (lower portion).

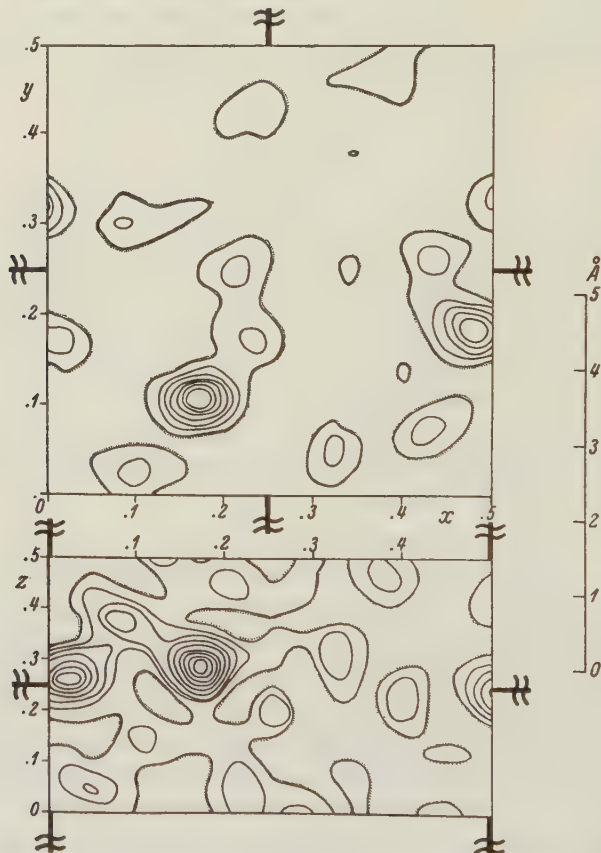


Fig. 2. Double Fourier syntheses projected on to  $(001)$  and  $(010)$ . Contours are drawn at intervals of 50 in  $\Sigma \Sigma F \cos 2\pi(hx + ky)$ , and at equivalent contours in the  $(h0l)$  projection. The zero contour is omitted and the 50 contour is dotted on its lower side to avoid confusion.

The values of the  $x$ 's obtained from the two projections agreed very well, and the parameters chosen are shown below. The atoms numbered 1, 2, 3, 4, 7, 8, 11 were moved from the positions obtained directly from the projections, viz.  $(.42 \ .07 \ .37)$ ,  $(.60 \ .19 \ .48)$ ,  $(.45 \ .20 \ .69)$ ,  $(.43 \ .26 \ .37)$ ,  $(.225 \ .18 \ .23)$ ,  $(.325 \ .05 \ .06)$ , and  $(.25 \ .43 \ .04)$  respectively to the positions

given below to improve inter-atomic distances. The projections are not considered to be accurate to within about .1 Å, on account of errors in the  $F$ 's and the finite termination of the series.

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$Ni$	.170	.110	.04	5 ( $H_2O$ )	.01	.17	.01
$S$	.475	.185	.49	6 ( $H_2O$ )	.21	.25	.19
1 ( $O$ )	.44	.08	.37	7 ( $H_2O$ )	.21	.18	.21
2 ( $O$ )	.61	.19	.48	8 ( $H_2O$ )	.32	.04	.05
3 ( $O$ )	.44	.19	.69	9 ( $H_2O$ )	.11	.04	.09
4 ( $O$ )	.43	.28	.37	10 ( $H_2O$ )	.11	.03	.29
				11 ( $H_2O$ )	.23	.44	.07

The interatomic distances with these parameters are shown in Table V. Every  $H_2O-O$  or  $H_2O-H_2O$  distance of 3.00 Å or less is included in Table V. There are also distances  $7-11 = 3.27$ ,  $5-10 = 3.17$ , and  $4-10 = 3.23$  Å but it does not seem likely that these are bonds.

Table V. Interatomic Distances.

$S-O$	$Ni-H_2O$	$H_2O-O$
$S-1$ 1.56 Å	$Ni-5$ 2.03	$5-3$ 2.77
2 1.59	6 2.02	$5-4$ 2.82
3 1.43	7 1.96	$6-2$ 2.64
4 1.50	8 1.97	$6-4$ 2.89
	9 2.13	$7-2$ 2.68
$O-O$	10 2.08	$7-3$ 2.80
$1-2$ 2.52		$8-1$ 2.64
3 2.54	$H_2O-H_2O$	$8-2$ 2.92
4 2.40	$9-10$ 2.73	$9-4$ 2.67
$2-3$ 2.46	$9-11$ 3.00	$11-1$ 2.94
4 2.50	$10-11$ 2.89	
$3-4$ 2.44	$6-11$ 2.90	

By assuming that the only bonds are the contacts in Table V we shall see that a simple interpretation of the structure is possible. In Table VI the calculated and observed  $F$  values are shown. The "observed" values are obtained from spot intensities placed on an absolute scale by means of spectrometer observations. The calculated values are obtained by the use of the  $F$ -curves of James and Brindley<sup>1</sup>).

1) Z. Kristallogr. 78 (1934) 470.

Table VI.

Comparison of Observed and Calculated Intensities.

 $(hk0)$  Planes. Class I.

$h$ $k$	$F$		$h$ $k$	$F$		$h$ $k$	$F$	
	Calc.	Obs.		Calc.	Obs.		Calc.	Obs.
2 0	$\frac{1}{2}$	0	2 10	$4\frac{1}{2}$	0	8 2	$\frac{1}{2}$	0
4 0	$\frac{1}{2}$	0	2 12	5	0	8 4	$7\frac{1}{2}$	0
6 0	$12\frac{1}{2}$	12	2 14	8	0	8 6	12	12
8 0	11	6	4 2	18	17	8 8	8	8
10 0	$2\frac{1}{2}$	0	4 4	1	0	8 10	$7\frac{1}{2}$	0
12 0	7	$7\frac{1}{2}$	4 6	$7\frac{1}{2}$	9	8 12	$2\frac{1}{2}$	0
14 0	$10\frac{1}{2}$	7	4 8	12	10	10 2	2	0
0 2	7	8	4 10	$3\frac{1}{2}$	0	10 4	8	0
0 4	$3\frac{1}{2}$	0	4 12	10	7	10 6	$6\frac{1}{2}$	8
0 6	0	7	4 14	2	0	10 8	3	0
0 8	7	10	6 2	2	0	10 10	7	0
0 10	$11\frac{1}{2}$	8	6 4	$19\frac{1}{2}$	15	12 2	$5\frac{1}{2}$	0
0 12	$4\frac{1}{2}$	0	6 6	0	0	12 4	13	0
0 14	24	13	6 8	9	0	12 6	7	0
2 2	$15\frac{1}{2}$	14	6 10	10	8	12 8	10	0
2 4	$3\frac{1}{2}$	7	6 12	$2\frac{1}{2}$	0	14 2	$6\frac{1}{2}$	5
2 6	$16\frac{1}{2}$	15	6 14	16	15	14 4	6	5
2 8	$16\frac{1}{2}$	14						

 $(hk0)$  Planes. Class II.

1 1	$9\frac{1}{2}$	6	3 15	$4\frac{1}{2}$	7	9 1	$1\frac{1}{2}$	0
1 3	$13\frac{1}{2}$	15	5 1	4	0	9 3	$7\frac{1}{2}$	0
1 5	$10\frac{1}{2}$	13	5 3	23	14	9 5	14	8
1 7	5	9	5 5	11	11	9 7	2	0
1 9	$8\frac{1}{2}$	10	5 7	$5\frac{1}{2}$	0	9 9	$13\frac{1}{2}$	10
1 11	$10\frac{1}{2}$	8	5 9	$9\frac{1}{2}$	8	9 11	$2\frac{1}{2}$	0
1 13	4	0	5 11	$8\frac{1}{2}$	0	11 1	10	0
1 15	$10\frac{1}{2}$	12	5 13	$1\frac{1}{2}$	0	11 3	$6\frac{1}{2}$	0
3 1	$19\frac{1}{2}$	15	7 1	11	8	11 5	$7\frac{1}{2}$	0
3 3	19	12	7 3	$\frac{1}{2}$	0	11 7	0	0
3 5	$12\frac{1}{2}$	11	7 5	$12\frac{1}{2}$	10	11 9	$6\frac{1}{2}$	5
3 7	1	0	7 7	3	0	13 1	0	0
3 9	15	12	7 9	$3\frac{1}{2}$	0	13 3	10	5
3 11	10	12	7 11	$\frac{1}{2}$	0	13 5	$3\frac{1}{2}$	0
3 13	$17\frac{1}{2}$	11	7 13	$2\frac{1}{2}$	0	15 1	6	0



Table VI (continuation)

 $(hk0)$  Planes. Class III.

$h$ $k$	$F$		$h$ $k$	$F$		$h$ $k$	$F$	
	Calc.	Obs.		Calc.	Obs.		Calc.	Obs.
1 2	$\overline{27}$	$\overline{21}$	3 14	$\frac{1}{2}$	0	7 12	$\overline{16}$	$\overline{7}$
1 4	$\overline{14}$	0	5 2	7	0	9 2	$\overline{1}$	0
1 6	$\overline{13\frac{1}{2}}$	8	5 4	19	15	9 4	13	12
1 8	$\overline{3\frac{1}{2}}$	0	5 6	$\overline{12}$	$\overline{11}$	9 6	$\overline{4\frac{1}{2}}$	0
1 10	4	0	5 8	$\overline{8}$	$\overline{9}$	9 8	$\frac{1}{2}$	0
1 12	$\overline{15\frac{1}{2}}$	8	5 10	$\overline{17\frac{1}{2}}$	8	9 10	5	6
1 14	$\frac{1}{2}$	0	5 12	0	0	11 2	5	0
3 2	$\overline{5}$	$\overline{6}$	5 14	$\frac{1}{2}$	0	11 4	12	9
3 4	9	$\overline{11}$	7 2	$\overline{31\frac{1}{2}}$	18	11 6	$\overline{11}$	0
3 6	$\frac{1}{2}$	0	7 4	3	0	11 8	$\overline{8\frac{1}{2}}$	$\overline{6}$
3 8	$\overline{14}$	0	7 6	$\overline{1}$	0	11 10	7	0
3 10	$\overline{7\frac{1}{2}}$	0	7 8	$\overline{5\frac{1}{2}}$	8	13 2	$\overline{14\frac{1}{2}}$	$\overline{6}$
3 12	$\overline{14\frac{1}{2}}$	0	7 10	$\overline{14\frac{1}{2}}$	0	13 4	$\overline{14\frac{1}{2}}$	0

 $(hk0)$  Planes. Class IV.

2 1	$\overline{11}$	$\overline{6}$	6 1	$\overline{4\frac{1}{2}}$	0	10 1	$\overline{4\frac{1}{2}}$	0
2 3	$\overline{7\frac{1}{2}}$	$\overline{11}$	6 3	$\overline{14\frac{1}{2}}$	0	10 3	9	0
2 5	11	13	6 5	$\overline{2\frac{1}{2}}$	0	10 5	$\overline{10\frac{1}{2}}$	8
2 7	$\overline{15\frac{1}{2}}$	11	6 7	$\overline{10\frac{1}{2}}$	8	10 7	$\overline{9\frac{1}{2}}$	0
2 9	2	0	6 9	10	8	10 9	$\overline{3\frac{1}{2}}$	$\overline{6}$
2 11	$\overline{9\frac{1}{2}}$	8	6 11	$\overline{5\frac{1}{2}}$	0	10 11	$\overline{12\frac{1}{2}}$	6
2 13	$\overline{10}$	$\overline{9}$	6 13	1	0	12 1	$\overline{14\frac{1}{2}}$	0
4 1	38	27	8 1	5	8	12 3	$\frac{1}{2}$	0
4 3	7	7	8 3	$\overline{13\frac{1}{2}}$	9	12 5	$\overline{14\frac{1}{2}}$	0
4 5	$\overline{3\frac{1}{2}}$	0	8 5	3	0	12 7	$\overline{7\frac{1}{2}}$	6
4 7	$\overline{13}$	$\overline{16}$	8 7	20	8	14 1	3	0
4 9	$\overline{11}$	$\overline{9}$	8 9	$\overline{6}$	0	14 3	$\overline{12}$	$\overline{6}$
4 11	9	0	8 11	$\overline{8\frac{1}{2}}$	0	14 5	$\overline{1}$	0
4 13	$\overline{7\frac{1}{2}}$	7	8 13	2	8			

 $(h0l)$  Planes. Class I.

$h$ $l$					
2 2	$\overline{4\frac{1}{2}}$	13	8 2	0	0
2 4	$\overline{1}$	0	8 4	0	0
2 6	$\overline{11\frac{1}{2}}$	12	8 6	0	0
2 8	$\overline{16}$	$\overline{13}$	10 2	$\overline{2\frac{1}{2}}$	0
4 2	$\frac{1}{2}$	0	10 4	$\overline{4}$	0
4 4	4	8	12 2	$\overline{13\frac{1}{2}}$	16
4 6	$\overline{6\frac{1}{2}}$	8	12 4	3	0
4 8	5	5	14 2	$\overline{15\frac{1}{2}}$	$\overline{12}$
6 2	27	17			
6 4	$\overline{19\frac{1}{2}}$	$\overline{16}$			
6 6	$\overline{5\frac{1}{2}}$	6			

Table VI (continuation)  
( $h0l$ ) Planes. Class II.

$h$	$l$	$F$		$h$	$l$	$F$		$h$	$l$	$F$	
		Calc.	Obs.			Calc.	Obs.			Calc.	Obs.
1	1	7	9	5	1	5	7	7	7	13	7
1	3	$8\frac{1}{2}$	16	5	3	$4\frac{1}{2}$	0	9	1	3	0
1	5	9	8	5	5	15	12	9	3	$4\frac{1}{2}$	0
1	7	$12\frac{1}{2}$	9	5	7	12	0	9	5	$\frac{1}{2}$	0
3	1	9	7	7	1	5	0	11	1	2	0
3	3	$\frac{1}{2}$	0	7	3	24	13	11	3	11	7
3	5	$2\frac{1}{2}$	0	7	5	$16\frac{1}{2}$	16	11	5	$5\frac{1}{2}$	0
3	7	3	0								

( $h0l$ ) Planes. Class III.

1	2	$6\frac{1}{2}$	6	5	2	4	$7\frac{1}{2}$	9	2	$13\frac{1}{2}$	8
1	4	12	19	5	4	$3\frac{1}{2}$	0	9	4	$11\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$
1	6	3	0	5	6	$10\frac{1}{2}$	$13\frac{1}{2}$	9	6	$5\frac{1}{2}$	0
1	8	14	10	5	8	$5\frac{1}{2}$	4	11	2	6	0
3	2	0	$5\frac{1}{2}$	7	2	$\frac{1}{2}$	0	11	4	7	0
3	4	$4\frac{1}{2}$	0	7	4	7	0	13	2	$4\frac{1}{2}$	0
3	6	$10\frac{1}{2}$	12	7	6	13	7	13	4	1	0
3	8	9	6								

( $h0l$ ) Planes. Class IV.

2	1	$29\frac{1}{2}$	33	4	5	5	0	8	1	$16\frac{1}{2}$	10
2	3	$4\frac{1}{2}$	0	4	7	$9\frac{1}{2}$	0	8	3	$19\frac{1}{2}$	16
2	5	$\frac{1}{2}$	0	6	1	$20\frac{1}{2}$	14	8	5	12	10
2	7	$\frac{1}{2}$	0	6	3	$\frac{1}{2}$	0	10	1	3	0
4	1	$4\frac{1}{2}$	0	6	5	16	22	10	3	2	0
4	3	9	10	6	7	$3\frac{1}{2}$	0	10	5	$2\frac{1}{2}$	0

#### 4. Discussion.

The structure of  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  consists of  $SO_4$  groups, groups of six waters around  $Ni$ , and a seventh water molecule. We have shown already (Table V) that the  $Ni6(H_2O)$  group is an almost regular octahedron with average distances  $Ni-H_2O = 2.03$ ,  $H_2O-H_2O = 2.86$  Å. The  $SO_4$  group is tetrahedral with average dimensions  $S-O = 1.52$ ,  $O-O = 2.48$  Å.

Each  $SO_4$  group is in contact with six  $Ni$  groups, and each  $Ni$  group touches six  $SO_4$  groups, but in addition each  $Ni$  group touches two neighbouring  $Ni$  groups (related to it by the nearest screw axis parallel to  $c_0$ ).

The details of the contacts are as follows. Four (numbers 5, 7, 8 and 10) of the six coordinated waters make two contacts external to

the coordination group. Each of these waters has its three bonds roughly in a plane. The remaining two coordinated waters (viz. 6 and 9) which are at opposite corners of the octahedron) make three external bonds, and in each case these three bonds together with that to the nickel are arranged tetrahedrally. The seventh water also makes four contacts which are arranged tetrahedrally. Two of the oxygens of the  $SO_4$  group make two external bonds and the remaining two make three external bonds.

Figure 3 is a diagram of the projection of the structure on to the (001) plane. The  $c$  parameters are given within the circles representing the various atoms. Bonds within the  $SO_4$  and  $Ni6(H_2O)$  groups are shown as full lines, and bonds between the groups are shown as dotted lines. The details of the preceding description of the structure may be verified by reference to Figure 3.

The Pauling diagram of electrostatic valencies may easily be constructed and is shown in Figure 4. The water molecules 5, 7, 8 and 10 have each a bond to the  $Ni$  of strength  $\frac{2}{5}$ , and two outward bonds of strength  $\frac{1}{5}$ . Such an arrangement is shown separately in Figure 3 as type 1. The remaining "tetrahedral" water molecules, 6, 9 and 11, have two incoming bonds of magnitude  $\frac{1}{5}$ , and two outgoing bonds of magnitude  $\frac{1}{5}$  (type 2).

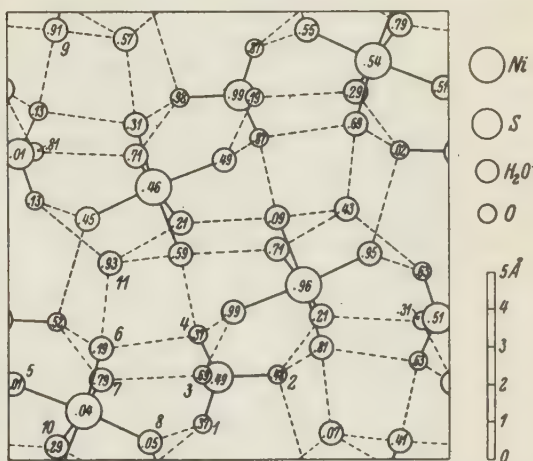


Fig. 3. Diagram of the structure projected on to (001).

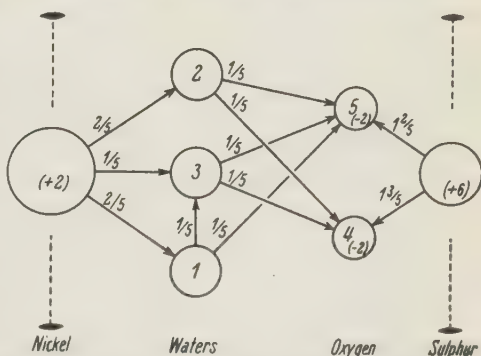


Fig. 4. Diagram of bond-structure. The two types of water molecule present are shown separately as type 1 and type 2.

It is of interest to compare the structure of nickel sulphate heptahydrate with that of nickel sulphate hexahydrate<sup>1</sup>). In the consideration of this latter structure<sup>2</sup>), however, the distance between atoms 1 and 4 of 3.27 was called a bond, while the distance 1—3 of 2.89 was neglected. This was done to allow every water to have two outward bonds to oxygens. It was not realised at the time that a water molecule could have

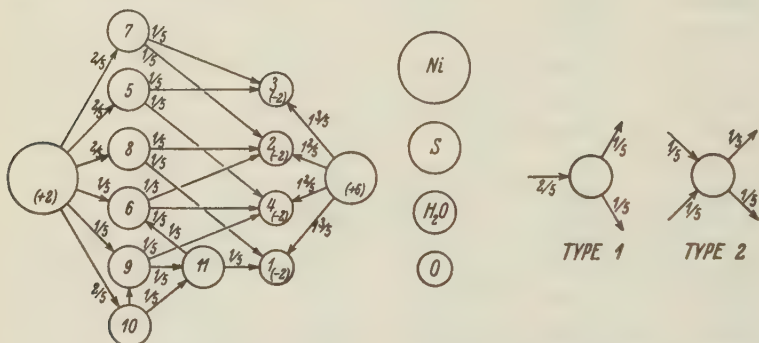


Fig. 5. The bond-structure of  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

an outward bond to another water molecule. If we adopt the now much more reasonable view that 1—3 is a bond and 1—4 is not, we obtain the bond structure shown in Figure 5<sup>3</sup>). This means that two of the waters (at opposite corners of the octahedron) are of the tetrahedral kind. Thus the coordination group is identical with the coordination group in  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

It is therefore very reasonable to suppose that a grouping of six waters around an atom like  $\text{Ni}^{+2}$ , is always different from a grouping of waters around an atom like  $\text{Al}^{+3}$ , although both arrangements are octahedral. If we regard the water molecule as having two positive bonds (corresponding to regions of positive charge on its surface) and two negative bonds (corresponding to negative areas<sup>4</sup>), then the six waters of an  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$  group have all twelve negative bonds directed to  $\text{Al}$ , leaving only positive bonds to be satisfied externally.  $\text{Ni}$ , on the other hand, can only satisfy ten of the negative bonds, leaving two

1) Beevers and Lipson, *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 123.

Wyckoff and Corey, *Z. Kristallogr.* **84** (1934) 477.

2) Beevers and Lipson, loc. cit. p. 133.

3) This bond structure was first pointed out by Lipson in a private communication.

4) Bernal and Fowler, *J. chem. Physics* **1** (1933) 515.



negative bonds to be satisfied externally as well as the twelve positive bonds.

In the case of  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  the two negative external bonds are satisfied by positive bonds from other  $Ni6(H_2O)$  groups. Thus each  $Ni$  group has two of its twelve positive bonds satisfied in this way and the remaining ten positive bonds go to  $SO_4$  groups.

In the case of  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  the two negative bonds from each  $Ni$  group are satisfied by one positive bond from another  $Ni$  group and by one positive bond from the seventh water. Thus each  $Ni$  group has one positive bond going to a second  $Ni$  group. Of its remaining eleven positive bonds two go to the seventh water and nine to the  $SO_4$  groups. The seventh water also has one positive bond to an  $SO_4$  group, so that each  $SO_4$  receives ten bonds in all, exactly as in  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ .

### 5. Acknowledgements.

We have to thank Mr. Lipson, of Liverpool, for his collaboration in the analysis of the rotation photographs, and Prof. W. L. Bragg for his advice and constant interest.

### Summary.

The  $x$  and  $y$  parameters of  $Ni$  and  $S$  in the crystal  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  are derived by means of a) replacement of  $Ni$  by  $Mg$ , b) a Patterson synthesis. These are used for two-dimensional Fourier syntheses which give all the parameters to a fair approximation.

The structure has  $SO_4$  groups and octahedral groups of six  $H_2O$  around  $Ni$ , and an extra water molecule. The water molecules are of two types, and the coordination group contains both types exactly as in the lower hydrate  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ .

Received 8<sup>th</sup> May 1935.

---

# An Orthorhombic Crystalline Modification of 1,2; 5,6-Dibenzanthracene.

By

Prof. K. S. Krishnan and S. Banerjee,  
Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## Introduction.

The well-known carcinogenic hydrocarbon, 1,2; 5,6-dibenzanthracene,



, crystallizes in the monoclinic system in the form

of thin ill-bounded flakes parallel to (001). The structure of this crystal has been analyzed by X-ray methods by Iball and Robertson<sup>1</sup>). Its space group is either  $C_{2h}^2$  or  $C_2^2$ . There are two molecules in the unit cell, whose dimensions are  $a = 6.59$ ,  $b = 7.84$ ,  $c = 14.17$  Å;  $\beta = 103^\circ.5$ .

While trying to crystallize a specimen of 1,2; 5,6-dibenzanthracene (from Kodak) out of solutions in acetic acid and acetic ether, some small well-developed crystals, quite different from the usual variety, also appeared in the crops. On examination they were found to be an orthorhombic modification of the substance. We give in this paper a short account of some crystallographic and other measurements on these crystals.

## Crystallographic Data.

The crystals were found to belong to the orthorhombic bipyramidal class, with the axial ratios

$$a : b : c = 0.755 : 1 : 0.546.$$

The prismatic faces  $\{120\}$  and the pyramidal ones  $\{111\}$  were well developed, the side pinacoids  $\{010\}$  also being observable. The angles between these different faces, measured with a single circle goniometer, are given below, together with the corresponding angles calculated from the above axial ratios.

<sup>1</sup>) Nature **132** (1933) 750.

	Measured	Calculated
(040) : (120)	33° 30'	33° 31'
(120) : (1 $\bar{2}$ 0)	67 0	67 2
(120) : (111)	50 32	50 42
(111) : (1 $\bar{1}$ 1)	64 54	64 49
(111) : (1 $\bar{1}$ 1)	47 42	47 43
(111) : (1 $\bar{1}$ 1)	84 24	84 22

### The Chemical Identity of the Crystals.

We shall now give the evidence for identifying the orthorhombic crystals as 1.2; 5.6-dibenzanthracene. On allowing a solution of the orthorhombic crystals in acetic ether to crystallize, and examining the crop of crystals, it was found to contain, in addition to some orthorhombic crystals, a large number of flaky ones of the monoclinic variety. Similarly a solution of the monoclinic flakes alone in acetic ether yielded a crop containing both the monoclinic and the orthorhombic modifications. The appearance of both the monoclinic and the orthorhombic varieties from solutions of either of them, points to the chemical identity of the two types of crystals.

As corroborative evidence we may mention the following. Preliminary X-ray measurements have been made on these orthorhombic crystals by Mr. A. C. Guha in this laboratory, and the mass of the unit cell is found to be nearly four times the molecular weight of dibenzanthracene. Further a micro-analysis of the crystals gave the following results:

Weight of substance taken	=	3.530	mgm.
« « CO <sub>2</sub> obtained by combustion	=	12.343	«
« « H <sub>2</sub> O « « «	=	1.659	«

These data correspond to  $C = 95.3\%$  and  $H = 5.2\%$ , which are in agreement with the theoretical values for dibenzanthracene  $C_{22}H_{14}$ , viz.,  $C = 94.9\%$ ,  $H = 5.1\%$ .

The crystals have a density of 1.282 (as determined by the flotation method), which is practically the same as that of the monoclinic variety. They melt sharply at 260° C., as compared with 262° obtained by Clar<sup>1)</sup> for the compound, and 258—260° given by Kodak. The crystals retained their shape up to the melting point.

A dilute solution of the orthorhombic crystals in benzene was studied for its absorption spectrum. It showed a number of well-defined bands in the same positions as a solution of the monoclinic variety in benzene.

1) Ber. Dtsch. chem. Ges. **62** (1929), 352.

Positions of absorption maxima, in  $m\mu$ .

Solution of orthorhombic crystal in benzene	395	385	374	365	352	337
Solution of monoclinic crystal in benzene	395	384	374	365	351	336

This further confirms the chemical identity of the two crystals.

We desire to express our thanks to Mr. Madhab Chandra Nath for the micro-analysis, and to Dr. P. B. Sircar for the loan of the goniometer with which the measurements were made.

210, Bowbazar Street, Calcutta (India). 25<sup>th</sup> April, 1935.

Received 12<sup>th</sup> May 1935.

---



# The Magnetic Anisotropy and Crystal-Structure of 1,2; 5,6-Dibenzanthracene.

By

K. S. Krishnan and S. Banerjee,

Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

(With one figure.)

## 1. Introduction.

The structure of 1,2; 5,6-Dibenzanthracene,



has attracted much interest because of the strong carcinogenic properties of the compound. It crystallizes generally in the monoclinic system in the form of extremely thin flakes, and the structure of these crystals has been analysed by X-ray methods by Iball and Robertson<sup>1</sup>). Recently an orthorhombic crystalline modification of this compound has also been obtained, and studied crystallographically<sup>2</sup>).

In some previous publications<sup>3</sup>) we have shown how a study of the magnetic properties of aromatic organic crystals gives us useful information regarding the orientations of the molecules in the crystal lattice. Dibenzanthracene is a suitable crystal for the study of molecular orientations by this method, owing to the large magnetic anisotropy of its molecules. The present paper concerns itself with such a study.

Crystals of the orthorhombic variety could be obtained in sufficiently large size to enable the magnetic measurements to be made by the usual methods. Those of the monoclinic variety, however, were very small, weighing  $\frac{1}{10}$  mgm. or less. Though this size was sufficient for measurements on the magnetic anisotropy, i. e., the differences between the principal susceptibilities, of the crystals, the absolute value of any of these susceptibilities could not be measured by the usual methods. A simple method applicable to such small crystals is also described in the paper

1) Nature **132** (1933) 750.

2) Z. Kristallogr. **91** (1935) 173.

3) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **231** (1933) 235.

## 2. Measurement of Magnetic Anisotropy.

The magnetic measurements on the crystals consist of

- 1) the location of the principal magnetic axes;
- 2) the determination of the magnetic anisotropy of the crystals, i. e., the differences between the three principal susceptibilities; and
- 3) the measurement of the absolute susceptibility along any one convenient direction in the crystal.

For (1) and (2) the methods adopted in the present paper are the same as those described in our recent publications<sup>1</sup>). For the orthorhombic variety, the magnetic axes are of course the crystallographic axes. We shall denote the gram molecular susceptibilities along them by  $\chi_a$ ,  $\chi_b$  and  $\chi_c$  respectively. For the monoclinic variety, the  $b$  axis is naturally one of the magnetic axes, and the positions of the two axes in the (010) plane are located by finding the orientation which the crystal takes up in a uniform horizontal magnetic field when suspended with its  $b$  axis vertical. Let us denote the maximum and the minimum gram molecular susceptibilities in the (010) plane by  $\chi_1$  and  $\chi_2$  respectively, and the susceptibility along the  $b$  axis by  $\chi_3$ . Suppose further that the  $\chi_1$ -axis is inclined at an angle  $\psi$  to the  $c$  axis and  $\beta - \psi$  to the  $a$  axis.

The differences between the principal susceptibilities are measured as follows. The crystal is suitably suspended in a uniform horizontal magnetic field at the end of a calibrated, long, thin quartz fibre, the upper end of which is fixed to the axis of a graduated torsion-head. The crystal is allowed to take up its equilibrium orientation in the field, under zero torsion of the fibre. If the torsion-head is now slowly rotated through an angle  $\alpha$ , the crystal will rotate in the same direction, but through a smaller angle  $\varphi$ . The couple acting on the crystal tending to restore it to its original orientation would be equal to  $\frac{1}{2}m/M \Delta\chi H^2 \sin 2\varphi$ , where  $m$  is the mass of the crystal,  $H$  is the field,  $\Delta\chi$  is the difference between the maximum and the minimum gram molecular susceptibilities of the crystal in the horizontal plane, and  $M$  is the molecular weight. This couple is balanced by that due to the torsion of the fibre, viz.,  $c(\alpha - \varphi)$ , where  $c$  is the torsional constant of the fibre. As the torsion-head is rotated further, there will come a stage when  $\varphi$  just reaches the value  $\pi/4$  (the corresponding value of  $\alpha$  being  $\alpha_c$ , say), and the couple due to the magnetic field reaches its maximum value. Equating the opposing couples acting on the crystal in this position, we obtain

$$c(\alpha_c - \pi/4) = \frac{1}{2} m/M \Delta\chi H^2. \quad (1)$$

---

1) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **231** (1933) 235.

With the slightest further rotation of the torsion-head, the crystal will naturally yield and turn round. On this property is based an accurate measurement of  $\alpha_c$ , which, by relation (1), enables us to determine  $\Delta\chi$ , since the other quantities appearing in (4) are known. In practice  $2\alpha_c$  is measured directly by finding the two critical positions of the torsion-head, obtained by clockwise and anti-clockwise rotations of the torsion-head from its initial position.

The measurement of  $\Delta\chi$  for any two different suspensions of the crystal gives us  $\chi_a - \chi_b$  and  $\chi_a - \chi_c$ , or  $\chi_1 - \chi_2$  and  $\chi_1 - \chi_3$ .

### 3. Magnetic Anisotropy of Crystals of 1.2; 5.6-Dibenzanthracene.

The results of the measurements on the magnetic anisotropy of crystals of 1.2; 5.6-dibenzanthracene, of both the monoclinic and the orthorhombic varieties, are given in the following table. The results on the monoclinic crystals, which are not well developed, and which, being flaky, are liable to easy distortion, are not so accurate as those for the orthorhombic crystals.

Table I. The unit for the  $\chi$ 's =  $10^{-6}$  c. g. s. e. m. u.

Crystallographic data	Mode of suspension	Orientation in the field	$ \chi $	Magnetic anisotropy
1. Orthorhombic				
bipyramidal	$a$ ax. vert.	$b$ ax. along field	189	$\chi_a - \chi_c = 130$ $\chi_b - \chi_c = 189$ Calculated $\chi = 59$
$a : b : c$	$b$ « «	$a$ « « «	130	
$= .755 : 1 : .546$	$c$ « «	$b$ « « «	59	
2. Monoclinic				
	$b$ ax. vert.	(001) plane normal to field	40	$\chi_1 - \chi_2 = 40$ $\chi_1 - \chi_3 = 200$ $\psi = + 43^\circ.5$ Calculated $\chi = 160$
$a = 6.59 \text{ \AA}$				
$b = 7.84$				
$c = 14.17$	$a$ ax. vert.	$b$ ax. normal to field	200	
$\beta = 103^\circ.5$	(001) pl. horiz.	$b$ « « « «	160	

### 4. Absolute Susceptibilities.

Knowing the anisotropy of the crystal, if now we measure the absolute susceptibility along any one convenient direction in the crystal, its three principal susceptibilities are known. The method adopted for this measurement in our previous papers is as follows. The crystal is suspended suitably at the end of a long, thin quartz fibre, in an inhomogeneous magnetic field, such as obtains between the conical pole-pieces of an electro-magnet. The crystal is kept surrounded by an aqueous solution of some suitable substance, whose susceptibility can be adjusted by

changing the concentration. When the field is put on, the crystal turns round so as to bring the direction of maximum susceptibility in the horizontal plane, along the field; the crystal has, in general, a lateral motion also, along the direction of the gradient of the field. The susceptibility of the bath is now adjusted, by suitably changing its concentration, until there is no such lateral motion. When this condition is secured, the volume susceptibility of the crystal along the direction of the field (i. e., the maximum volume susceptibility of the crystal in the horizontal plane) should evidently be the same as the volume susceptibility of the bath. The latter is readily measured by the usual Gouy or other methods.

In the above experiment, when the crystal is very small, say less than one mgm., it is in the first place difficult to keep the fibre taut; secondly the mass of the shellac used as cement for attaching the crystal to the fibre, which, with large-sized crystals, is quite negligible, is no more so, and the lateral motion in the magnetic field is affected thereby. This difficulty is not so serious in the measurement of anisotropy since the shellac is more or less isotropic magnetically.

If in this arrangement the solution has the same density as the crystal, the quartz suspension is evidently unnecessary, and we can use very small crystals. Two aqueous solutions are prepared, of the same density as the crystal, one diamagnetic, of potassium bromide, and the other paramagnetic, of a mixture of potassium bromide and a small quantity of nickel chloride. A suitable mixture of these two solutions is kept in a thin-walled tube of about 2 mm. bore, and a few well-developed crystals are dispersed in the solution. The tube is placed between the conical pole-pieces of the magnet and adjusted so as to bring one of the crystals to a position slightly below the central axis of the magnet equidistant from the two pole-pieces. The crystal is kept under observation through a tele-microscope. When the field is put on, the crystal brings its principal axis of maximum susceptibility along the field, and moves laterally also, either up or down depending on whether the above principal susceptibility of the crystal per unit volume is greater or less than that of the mixture. The relative proportions of the two solutions which constitute the mixture are now adjusted until there is no such lateral movement in the field. The maximum volume susceptibility of the crystal will then evidently be the same as that of the solution.

With flakes of the monoclinic dibenzanthracene weighing about  $\frac{1}{50}$  mgm. it was possible by this method to determine the susceptibility along the normal to the flake (axis of maximum susceptibility of the crystal).



The results of the absolute measurements are given in Table II.

Table II.

Crystal variety	Direction along which suscep. was measured	Vol. suscep.	Density	Corresponding gm. mol. suscep.
1. Orthorhombic	Along $b$ axis	— 0.507	1.277	$\chi_b = -410$
2. Monoclinic	Along $\chi_1$ — axis	— 0.50	1.27	$\chi_1 = -409$

Combining these results with those obtained for the anisotropy in the previous section, we obtain the following values for the principal gm. mol. susceptibilities of the two crystals.

1. Orthorhombic variety.

$$\chi_a = -169 \quad \chi_b = -410 \quad \chi_c = -299 \quad \text{Mean } \chi = -193.$$

2. Monoclinic variety.

$$\chi_1 = -409 \quad \chi_2 = -150 \quad \chi_3 = -310 \quad \psi = +13^\circ.5 \quad \text{Mean } \chi = -190.$$

The mean susceptibility is practically the same for the two crystals, as we should expect. (The small apparent difference is within the limits of experimental error in the measurement of the anisotropy of the monoclinic crystals, which were poorly developed.)

### 5. Molecular Orientation in the Crystals.

As was mentioned in the introduction, the structure of the monoclinic crystal has been analyzed by Iball and Robertson. The crystal belongs to the space-group  $C_{2h}^2$  or  $C_2^2$ , with two molecules in the unit cell. The

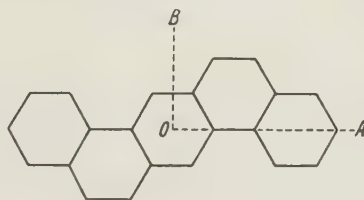


Fig. 1.

benzene rings have most probably a plane regular hexagonal structure as shown in the figure. Let us call for convenience the line  $OA$ , joining the centres of the 1<sup>st</sup>, 3<sup>rd</sup> and 5<sup>th</sup> benzene rings, as the length of the molecule, and the line  $OB$ , perpendicular to  $OA$  in the plane of the molecule, as its

width. Iball and Robertson find that the lengths of the molecules in the unit cell are nearly perpendicular to the (001) plane, and that the planes of the molecules are near to (010).

We shall now consider the evidence from the magnetic data regarding the orientations of the molecules. The three magnetic axes of the molecule may be taken to be along  $OA$ ,  $OB$ , and the normal to the molecular plane, respectively. Let the susceptibilities of the molecule along these directions be  $K_1$ ,  $K_2$ , and  $K_3$  respectively per gram. molecule.

More or less complete X-ray structural analyses by the Fourier method have recently been made by Robertson<sup>1)</sup> of anthracene and naphthalene crystals, and by Iball<sup>2)</sup> of chrysene. Magnetic measurements also have been made on these crystals. From these magnetic data we can obtain by a direct calculation, on the basis of the molecular orientations in the crystals given by the X-ray analyses, the principal susceptibilities of these molecules. We thus find that for all the three molecules the two principal susceptibilities in the molecular plane are nearly equal (and numerically much smaller than the third). As we have shown in a recent paper<sup>3)</sup>, this result is very probably true of other molecules also containing condensed benzene rings. We may therefore take for the dibenzanthracene molecule the two susceptibilities in its plane to be equal, and put  $K_1 = K_2$ .

Regarding the actual value of  $K_1$ , we may immediately mention that it can not be numerically greater than the lowest susceptibility for the crystal, namely  $-110$ . It can not also be numerically much less than  $-110$ , since for the chrysene molecule, which has one benzene ring less,  $K_1 = -88$ . We can therefore take for the dibenzanthracene molecule

$$K_1 = K_2 = -110,$$

and from the relation  $K_1 + K_2 + K_3 = \chi_a + \chi_b + \chi_c$  (or  $\chi_1 + \chi_2 + \chi_3$ ), obtain

$$K_3 = -358.$$

Coming now to the magnetic constants of the monoclinic crystal, we find in the first place that the X-ray assignation of the lengths of the molecules along the normal to the (001) plane is fully confirmed, since this direction is one of the magnetic axes of the crystal, namely the  $\chi_1$ -axis, and the susceptibility along this direction is equal to  $K_1$ . Secondly, the susceptibility of the crystal along the  $b$  axis, namely  $\chi_3$ , is numerically

1) Proc. Roy. Soc. London (A) **140** (1933) 79, and **142** (1933) 674.

2) Proc. Roy. Soc. London (A) **146** (1934) 140.

3) In course of publication in Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) [No. 739].

much greater than either  $\chi_1$  or  $\chi_2$ , confirming the other conclusion of Iball and Robertson, namely that the molecular planes should lie near to the (010) plane.

The magnetic data enable us further to find the actual inclinations of the molecular planes to (010). Let these inclinations for the two molecules in the unit cell be plus and minus  $\lambda$  respectively. Then we have the evident relations

$$\begin{aligned} \chi_3 &= K_3 \cos^2 \lambda + K_2 \sin^2 \lambda \\ \chi_2 &= K_3 \sin^2 \lambda + K_2 \cos^2 \lambda \end{aligned} \quad (2)$$

$$\therefore \lambda = \frac{1}{2} \arccos (\chi_2 - \chi_3) / (K_2 - K_3), \quad (3)$$

from which, by substituting the proper values for the  $K$ 's and the  $\chi$ 's, we obtain  $\lambda = 25^\circ$ .

For the monoclinic crystal we thus find from the magnetic data that the lengths of both the molecules in the unit cell lie in the (010) plane at  $90^\circ$  to the  $a$  axis, and that the molecular planes are inclined at  $+25^\circ$  and  $-25^\circ$  respectively, to the (010) plane.

## 6. Molecular Orientations in the Orthorhombic Crystal.

For the orthorhombic crystal also the molecular orientations can be determined from the magnetic data in the same manner. The observation that  $\chi_c$  has nearly the same value as  $K_1$  or  $K_2$  suggests immediately that either the lengths  $OA$  of the molecules in the unit cell, or their widths  $OB$ , should lie along the  $b$  axis. The further observation that the  $b$  axis is the direction of vibration of the slow ray shows that it must be the lengths of the molecules that lie along  $b$ . Considering next the molecular planes, it is easy to show, by adopting the same argument as before, that they must be inclined to the (001) plane of the crystal at plus and minus  $\frac{1}{2} \arccos (\chi_a - \chi_c) / (K_2 - K_3) = 29^\circ$ .

Thus in the orthorhombic crystal, the lengths of the molecules in the unit cell lie along the  $b$  axis, and the molecular planes are inclined at  $\pm 29^\circ$  to the (001) plane.

## 7. Optical Evidence for these Molecular Orientations.

For the monoclinic crystal Bernal<sup>1)</sup> has shown that the optic axial plane is nearly or exactly perpendicular to the  $a$  axis, and that the  $\alpha$ -vibration is along  $b$ , as should be expected from the above molecular orientations.

1) Nature **132** (1933) 751.

The observation by Mr. P. K. Seshan and one of us that the absorption bands of the monoclinic crystal are strongly polarized, light-vibrations along the  $b$  axis being much less absorbed than vibrations along the perpendicular directions<sup>1</sup>), is also consistent with the nearness of the molecular planes to the (010) plane.

In the orthorhombic crystal the  $\alpha$ -vibration direction is along the  $c$  axis, and  $\gamma$  along  $b$ . The absorption bands are strongly polarized, being much weaker when the light-vibrations are along the  $c$  axis than when they are along directions in the (001) plane. These observations are in agreement with what we should expect from the molecular orientations arrived at from the magnetic data.

### Summary.

An account is given of some magnetic measurements on crystals of 1.2; 5.6-dibenzanthracene, of both the monoclinic and the orthorhombic varieties. A simple and convenient method of measuring the susceptibilities of very small crystals is described.

The magnetic data are discussed in relation to the structure of the crystals, and the probable orientations of the molecules in the unit cell are deduced from the magnetic data. It is thus found that in the monoclinic crystal the lengths of the molecules are perpendicular to the (001) plane, and the molecular planes are inclined at  $+25^\circ$  and  $-25^\circ$  respectively to (010). In the orthorhombic crystal, the lengths of the molecules are along the  $b$  axis, and the molecular planes are inclined at  $\pm 29^\circ$  to the (001) plane.

The optical data for the crystals, and the observed polarization of the absorption bands, are in conformity with the molecular orientations suggested.

---

1) Current Science 3 (1934) 26.

Received 17<sup>th</sup> May 1935.

---



# Crystal Structure of $Rh(NH_3)_5Cl)Cl_2$ .

By

C. D. West in Cambridge (Mass.).

(With 1 Figure.)

Pentammines of the formula  $R(NH_3)_5X)Y_2$ , where  $R$  is  $Cr$ ,  $Co$ ,  $Rh$  or  $Ir$ , and  $X$  and  $Y$  are halogens, form a long isomorphous series of stable orthorhombic crystals. This structure is of interest for comparison with the known cubic structures of the hexammines  $R(NH_3)_6Y_2$  and  $R(NH_3)_6Y_3$ , and as further physical evidence concerning configurations among the large group of complex amines.

Well-formed yellow crystals of the compound  $Rh(NH_3)_5Cl)Cl_2$  were used for the structure determination, since suitable crystals of the corresponding  $Cr$  or  $Co$  compounds, which would have been preferable, were not available. The crystals are described<sup>1)</sup> as orthorhombic bipyramidal, axial ratios .9895 : 1 : 1.5522, density 2.08, forms 101 and 011 equally developed and giving the crystals a pseudo regular octahedral habit, the cubic ratios being 1 : 1 : 1.414.

The crystals give good X-ray reflections out to large angles. A dozen 15° oscillation photographs about the principal axes, a Laue photograph parallel to the  $c$ -axis, and a powder photograph were made in  $Mo$  radiation. The lattice constants are  $a = 13.32$ ,  $b = 6.71$ ,  $c = 10.42$  Å, ratios  $2 \times .9925 : 1 : 1.552$ ,  $Z = 4$ , calculated density 2.06. The crystallographic  $a$ -axis and the Miller index  $h$  thus require doubling, the growth faces becoming 201, 011, etc. These structure axes will be used in the following. Characteristic extinctions are  $h0l$  with  $h$  odd,  $0kl$  with  $k + l$  odd.

A straightforward structure has been worked out in  $V_h^{16}$  by placing  $Rh$ ,  $Cl_I$ ,  $N_{I-III}$  on the symmetry planes in four-fold positions  $u_1v_10$ — $u_5v_50$ , leaving  $Cl_{II}$  and  $N_{IV}$  in eight-fold general positions  $x_1y_1z_1$  and  $x_2y_2z_2$ . The structure is thus defined by 16 parameters. It proves relatively simple to locate first the  $Rh$  and  $Cl_{II}$  atoms (5 parameters), whereupon the locations of the other atoms (11 parameters) at once become evident. Reflections in sets  $hku$  ( $u = \text{odd}$ ,  $g = \text{even}$ ), where only  $u$  varies, consistently show normal intensity decline or only slight de-

1) Groth, Chem. Krystallogr., vol. I; Jörgensen, S. M., J. prakt. Chem. 27 (1883) 434.

partures therefrom as  $u$  increases. This means that  $z_1 = 90^\circ$  and that  $Cl_{II}$  does not contribute to reflections  $hku$ , but only to  $hkg$ . By proceeding in the usual manner the values of  $u_1v_1$  and  $u_2v_2$  are accurately fixed by reflections  $hku$  at large angles, and then similarly  $x_1y_1$  by reflections  $hkg$  at large angles, and then the remaining nine ammonia parameters by reflections at small angles. The seven parameters locating the three

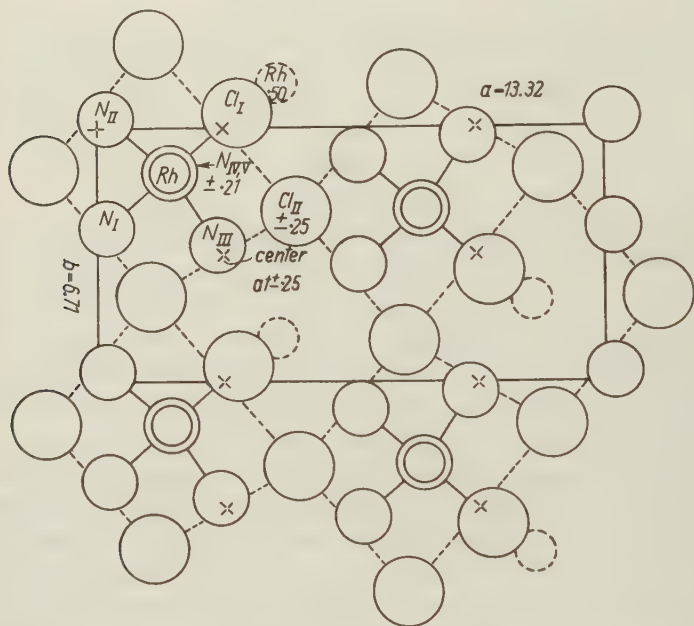


Fig. 1. Portion of  $Rh(NH_3)_5ClCl_2$  lattice projected on 001 symmetry plane. Full lines show octahedral bonds to  $Rh$ , broken lines outline hexahedrons of  $Cl_{II}$ . Atoms are at zero height except as numbered in fractions of  $c$ -axis.

heavier atoms are considered reliable to  $3^\circ$  or better. Intensity considerations exclude the only alternative orientation of the pentammine complex permitted by the space group, that is with ammonias in two sets of general positions, but the size of the complex ( $Rh-N$  distance) was more easily inferred from interatomic distances than from intensities. The calculated amplitudes of Table II are obtained from the parameters of Table I used in conjunction with the  $f$ -curves of James and Brindley<sup>1</sup>). The structure is illustrated in Figure I.

1) For  $NH_3$  their scattering curve for neutral nitrogen was used except at  $1/2d = .1$  and  $.2$ , where  $f_{NH_3}$  was taken as 9.0 resp. 5.8.

Table I. Structure of  $Rh(NH_3)_5ClCl_2$ .

Parameters			Distances	
	$a =$	$b =$	$c =$	
	13.32	6.71	10.42 Å	
$Rh$	52°	64°	0°	$Rh-Cl_I = 2.40$ Å
$Cl_I$	100	-22.5	0	$Rh-5N = 2.23$
$N_I$	7	142	0	$N-N = 2.96, 3.17$ , same group
$N_{II}$	7	-14	0	$Cl_I-4N = 3.26, 3.54$ , same group
$N_{III}$	86	166	0	$Cl_I-4N = 3.28, 3.34$ , different groups
$N_{IV}$	52	64	76	$N-4Cl_{II} \} = 3.44$
$Cl_{II}$	142	120	90	$Cl_{II}-10N \} = 3.44$
Coordinates of $V_h^a$				$Cl_I-4Cl_{II} = 3.98$
$uv0; \frac{1}{2} + u \frac{1}{2} - v \ 0;$				$Cl_{II}-3Cl_{II} = 4.45 \} \text{pseudo}$
$\frac{1}{2} - u \ \bar{v} \ \frac{1}{2}; \ \bar{u} \ \frac{1}{2} + v \ \frac{1}{2}.$				$-2Cl_{II} = 5.21 \} \text{cube}$
				$-Cl_{II} = 5.90 \} \text{edges}$

It has been shown that the complex hexammine ion generally enters crystals as a regular octahedron, and that one or two of its ammonias can sometimes be replaced by water without affecting the crystal symmetry but with a slight decrease in the lattice constant. The structure of  $Rh(NH_3)_5ClCl_2$  is seen to present a distortion of the cubic  $R(NH_3)_6Y_2$  structure ( $CaF_2$  type) in such a manner that one of the six faces of each cube of  $Y$  atoms is expanded so as to accommodate a larger  $Cl_I$  in place of a smaller  $NH_3$ . The distortion is illustrated in Figure I and in Table III, where the cubic axes of the hexammine are recalculated for comparison with the orthorhombic axes of the pentammine. It is apparent that there is marked distortion in only one direction, the  $b$ -axis, so far as parameters and not axial lengths are concerned. It is also seen that in effect each  $R(NH_3)_5X)Y_8$  unit has orthorhombic symmetry, and each  $R(NH_3)_5X$  unit has tetragonal symmetry, altho the space group requires only a single symmetry plane for each of these units.

It will be recalled that in the cubic  $R(NH_3)_6Y_3$  structure ( $YF_3$  type), which has a very slightly smaller volume than the corresponding  $R(NH_3)_6Y_2$ , the  $Y$  atoms occupy two structurally different points, namely  $Y_1$  is at the center of a cube of  $Y_2$ ,  $Y_2$  is surrounded by a tetrahedron of  $Y_1$ . In the  $R(NH_3)_5X)Y_2$  structure the  $X$  atom is headed for the vacant point occupied by  $Y_1$  in  $R(NH_3)_6Y_3$ , but it is held back by the  $R-X$  bond and thus seems to cause the expansion of one face of the  $Y_2$  hexahedron.

Interatomic distances shown in Table I are similar to the corresponding distances in  $R(NH_3)_6Cl_2$ . The  $Cl_I$  at the center of a distorted cube of ammonias may be thought of as a keystone which gives the structure

greater stability.  $Cl_{II}$  is surrounded, not by twelve, but by ten ammonias. For comparison with the  $Rh-Cl_I$  distance 2.40, the distance  $Co-6Cl$  in  $CoCl_2$  is 2.50 Å<sup>1</sup>).

Table II. Intensity Data for  $RH(NH_3)_5Cl)Cl_2$ .

Structure factor  $F$  and intensity of reflection  $hkl$  observed on oscillation photographs.

$hk/l =$	0	1	2	3	4	5	6
00			37 st		86 vst		29 st
20	-13 mst	45 st	-18 st	26 mst	-10 w	38 st	-17 mst
11	16 mst	11 m	22 st	6 a	12 m	10 mw	20 mst
01		40 vst		24 st		35 vst	
21	29 st	-3 w	47 vst	-1 a	19 m	-4 a	40 vst
31	-5 w	-8 w	12 m	-3 a	-6 mw	-10 mw	9 mw
02	-22 st		19 mw		-18 mst		3 a
40	-39 st	-7 a	23 mst	-3 a	-32 mst	-9 a	5 a
12	35 st	12 m	-11 mst	5 vw	26 st	14 m	-1 a
22	-2 a	-24 st	1 a				
41	-31 st	-31 st	-3 a	$hk/l =$			
32	-54 st	19 m	-22 mst		7	8	9
51	-16 mst	-11 m	-10 mw	00		54 st	
42	44 st	16 mst	18 mst	20	20 mst	-7 a	25 mst
60	10 a	-27 st	28 st	11	5 a	9 w	6 vw
03		-13 m		01	19 m		23 mst
13	-17 mw	-17 mst	-31 st	21	-2 a	8 vw	-3 a
23	-4 vw	9 a	-1 a	31	-4 a	-7 vw	-7 vw
61	-9 m	22 st	-25 mst	02		-14 m	
52	-24 mst	-37 st	15 mst	40	-3 a	-23 mst	-7 a
33	0 a	38 vst	-29 st	12	6 w	21 mst	11 vw
62	-12 mst	12 a	-20 mst	$hk/l =$			
43	-2 a	2 w	-3 a		0	1	2
71	10 m	23 st	8 w	92	10 vw	18 m	-16 m
53	34 st	5 a	29 st	05		-25 mst	
04	-17 m		4 vw	10.0	-12 mst	8 a	-34 st
80	38 st	39 st	11 a	15	10 m	16 m	15 m
14	-34 st	-36 st	-4 a	64	-1 a	5 a	-11 a
81	37 vst	16 mst	2 w	92	10 vw	16 m	-15 m
24	-3 a	-7 a	1 a	10.1	9 a	-23 mst	16 w
34	30 st	-3 a	7 m	25	-3 a	6 a	-25 st
63	13 m	-10 a	12 m	45	10 vw	9 w	-6 w
44	15 m	3 a	-4 mw	10.2	10 w	-8 w	20 st
82	-12 m	-8 w	1 vw	11.1	-13 a	3 a	3 a
91	15 m	-15 m	5 a	06	34 mst		-4 a
				12.1	-40 st	0 a	-6 w

1) Bruni and Ferrari, Z. Kristallogr. 89 (1934) 503.



Table III. Comparison of Pentammines and Hexammines.

	$R(NH_3)_5ClY_2$ , rhombic			$R(NH_3)_6Y_2$ , cubic <sup>3)</sup>		
$R$ parameters	52,	64,	0	45,	90,	0°
$Y$ parameters	142,	120,	90	135,	90,	90
$R = Co$ , $Y = Cl$ { axes	13.17,	6.70,	10.29 <sup>1)</sup>	14.30,	7.15,	10.10 Å
volume	908			1030		
$R = Co$ , $Y = I$ { axes	14.50,	7.55,	10.79 <sup>2)</sup>	15.44,	7.72,	10.91
volume	1182			1300		

The proposed structure is in agreement with known properties of the pentammines, notably the fact that in water solution the  $Y$  atoms dissociate readily, but not  $X$ . The reported absence of piezoelectric activity in  $Co(NH_3)_5ClCl_2$  confirms the assignment to a holohedral symmetry class<sup>4)</sup>. The octahedral growth faces of the pentammines correspond to the regular octahedron always observed with the hexammines. Optically the pentammine crystals are biaxial positive, axial plane 010, acute bisectrix =  $a$ -axis,  $2V$  large, noticeable dispersion  $r < v$ . The principal refractive indices of  $Rh(NH_3)_5ClCl_2$  in sodium light are about 1.700 along  $c$ , 1.703 along  $b$ , 1.707 along  $a$ -axis. The emergence of an optic axis through 201 simplifies the identification of the growth faces. The  $R$ - $X$  bond makes an angle of 90° with  $\alpha$ , about 48° with  $\beta$ , about 42° with  $\gamma$ . The pentammine complex is not far from optical isotropy and has its maximum polarisability along the  $R$ - $X$  bond. There seem to be fair cleavages on 201 and 100. Crystals of pentammines, like hexammines, are either paramagnetic ( $Cr(NH_3)_5ClCl_2$ ,  $Cr(NH_3)_6I_3$ ,  $Co(NH_3)_6Cl_2$ ), or diamagnetic ( $Co(NH_3)_5ClCl_2$ ,  $Co(NH_3)_6Cl_3$ ). It has been reported that in  $Co(NH_3)_5ClCl_2$  the  $c$ -axis is the direction of maximum magnetic susceptibility<sup>5)</sup>.

Groth summarises crystallographic data for eleven members of this isomorphous series, including chloro- and bromo-pentammine iridium nitrites. There are doubtless many others. Oscillation photographs of  $Co$ - and  $Rh(NH_3)_5ClI_2$  confirm the proposed structure; they exhibit the expected similarity of  $hku$  reflections to corresponding reflections of  $Rh(NH_3)_5ClCl_2$ , likewise the expected differences among  $hkg$  reflections.

1) Calculated from reported axial ratios .9825 : 1 : 1.535, and density 1.819.

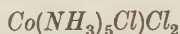
2) Calculated from interfacial angles, oscillation photographs, and density by suspension = 2.418, measured by writer.

3) Axial lengths of Böttker-Naess and Hassel, Z. anorg. allgem. Chem. **211** (1933) 21.

4) Hettich and Steinmetz, Z. Physik **76** (1932) 689.

5) Strock, L., Z. Kristallogr. **88** (1934) 238.

Powder photographs of  $Cr$ -,  $Co$ - and  $Rh(NH_3)_5Cl)Cl_2$  show these crystals to be isomorphous with imperceptible differences in axial ratios, although the  $Co$ -compound has slightly smaller axial lengths than the other two. The observed differences in powder intensities when  $Rh$  is replaced by a lighter atom are accounted for by the proposed structure. When axial ratios and density are known, the axial lengths of any member of the series can be calculated in the usual manner, as was done with



in Table III.

### Acknowledgment.

The foregoing account represents part of the work done in the field of cobaltamine structures at the Harvard Chemical Laboratory 1932—34. This work was undertaken at the suggestion of Professor A. B. Lamb, who made available the apparatus used as well as the crystals measured. To Professor Lamb the writer here acknowledges his very deep obligations.

### Summary.

The crystal structure of the isomorphous orthorhombic pentammines  $R(NH_3)_5X)Y_2$ , where  $R$  is  $Cr$ ,  $Co$ ,  $Rh$  or  $Ir$ , and  $X$  and  $Y$  are halogens, is a distortion of the cubic structure of the hexammines  $R(NH_3)_6Y_2$ . The complete structure determination of  $Rh(NH_3)_5Cl)Cl_2$  shows that  $a = 13.32$ ,  $b = 6.71$ ,  $c = 10.42$ ,  $Z = 4$  and that  $Rh$ ,  $Cl_I$  and  $N_{I-III}$  atoms are on symmetry planes  $uv0$ , while  $Cl_{II}$  and  $N_{IV}$  are in general positions  $xyz$  of space group  $V_h^{16}$ . The sixteen parameters are specified in Table I and in Figure 1. The structure is in agreement with observed properties of the crystals.

Received 13<sup>th</sup> May 1935.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Zum Aufbau der Schichtengitter.

Von W. Lotmar in Bern.

(Mit 3 Textfiguren.)

Bei verschiedenen in Schichtengittern kristallisierenden Stoffen ist die Erscheinung bekannt, daß im Röntgenbild die  $(hkl)$ -Interferenzen stark verbreitert sind oder ganz fehlen, während die  $(hk0)$ - und  $(00l)$ -Interferenzen<sup>1)</sup> scharf oder nur wenig verbreitert sind. Es wurde dies von U. Hofmann und Mitarbeitern bei gewissen Kohlearten<sup>2)</sup>, Graphitsäure<sup>3)</sup> sowie bei den Tonbestandteilen Montmorillonit<sup>4)</sup> und Halloysit<sup>5)</sup> beobachtet, von H. Arnfelt<sup>6)</sup> bei Graphit, Bornitrid und Molybdänsulfid. Auch bei den von W. Feitknecht<sup>7)</sup> untersuchten basischen Salzen zweiwertiger Metalle tritt diese Erscheinung öfters auf.

Arnfelt hat sie für die von ihm beobachteten Fälle durch die Annahme erklärt, daß die Teilchen aus vielen sehr dünnen Scheiben bestehen, die parallel und im normalen Schichtenabstand übereinander liegen, aber in der Schichtebene beliebig gegeneinander verschoben sind. Fig. 1 zeigt dieses Modell schematisch. Für den Grenzfall, daß die Scheiben nur aus einer einzelnen Molekülschicht bestehen, ergibt es vollkommenes Diffuswerden der  $(hkl)$ -Reflexe, während die Breite der  $(00l)$ -Reflexe durch die Anzahl der Schichten und diejenige der  $(hk0)$  durch deren Ausdehnung bedingt ist.

Es bereitet aber gewisse Schwierigkeiten, die Arnfeltsche Vorstellung auf sämtliche anfangs erwähnten Schichtengitter anzuwenden, da folgende experimentellen Tatsachen wohl kaum mit ihr vereinbar sind.

Es ist U. Hofmann gelungen, aus millimetergroßen Graphiteinkristallen Graphitsäure-»Einkristalle« herzustellen, welche

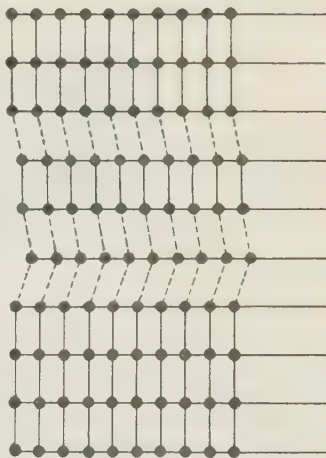


Fig. 1. Modell von Arnfelt.

1) Unter Basis  $(00l)$  wird im folgenden stets die Spaltfläche (Schichtenebene) verstanden.

2) Kolloid-Z. **70** (1935) 21.

3) Lieb. Ann. Chem. **510** (1934) 1.

4) Z. Kristallogr. **86** (1934) 340.

5) S. den Vortrag in Kolloid-Z. **69** (1934) 351, mit weiteren Literaturangaben.

6) Arnfelt, H., Ark. Mat. Astr. Fysik **23** B, 1932.

7) Feitknecht, W., Helv. chim. Acta **18** (1935) 28.

überhaupt keine ( $hkl$ )-Interferenzen zeigen. Es ist aber nicht recht einzusehen, warum sich dabei die  $C$ -Schichten gegeneinander verschoben haben sollen, besonders da die ( $hkl$ )-Reflexe nach der Reduktion der Graphitsäure zu Graphit wieder auftreten. Es gibt im Gegenteil sogar Beobachtungen, die dafür sprechen, daß gerade die Ordnung der Schichten übereinander relativ gut ist und auch noch bei viel größeren Schichtabständen als im Graphit erhalten bleibt:

Bei dem aus Graphit entstehenden Kohlenstoffmonofluorid Ruffs<sup>1)</sup> werden nur ( $hk0$ )-Reflexe beobachtet. Dasselbe ist der Fall bei dem  $\alpha$ -Zinkhydroxyd von Feitknecht<sup>2)</sup> und allgemein bei verschiedenen unvollkommen kristallisierten Stufen der erwähnten basischen Salze. Daraus ist zu schließen, daß zwar der Schichtabstand hier nicht mehr konstant ist, aber die Ordnung der Schichten übereinander erhalten ist; die ( $hk0$ )-Flächen sind also noch vorhanden, wenn auch die Atomverteilung in ihnen ungeordnet ist. Dagegen würde ein Aufheben der Konstanz des Schichtabstandes im Arnfeltschen Modell zu einem Kreuzgitter-Haufwerk führen, das keine scharfen ( $hk0$ )-Reflexe liefert, sondern an jeder ( $hk0$ )-Stelle einen steilen Anstieg der Intensität mit langsamem Abfall nach größeren Winkeln<sup>3)</sup>.

Fig. 2a gibt eine Pulveraufnahme von  $\alpha$ -Zinkhydroxyd wieder, verglichen mit einer solchen des isomorphen Nickelhydroxyd (2b). Das  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> weist nur ( $hk0$ )-Reflexe auf, die zwar nicht ganz scharf, aber symmetrisch sind<sup>4)</sup>.

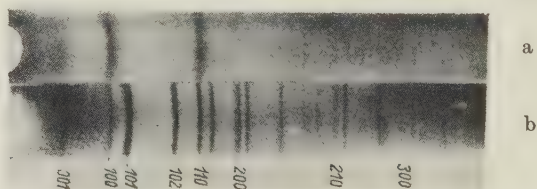


Fig 2. a)  $\alpha$ -Zinkhydroxyd, zeigt nur ( $hk0$ )-Reflexe. b) Nickelhydroxyd.

Es soll nun hier gezeigt werden, daß auch die Annahme einer geringen Wellung der Schichten die anormale Verbreiterung der ( $hkl$ )-Interferenzen erklären kann. Da wir versuchen wollen, unser Modell speziell einem Schichtengitter anzupassen, nehmen wir an, daß bei der Biegung die Atomabstände in den Schichtebenen unverändert bleiben, daß aber die einzelnen Schichten relativ leicht gegeneinander verschiebbar sind. Fig. 3 zeigt unser Modell schematisch, mit stark übertriebener Verbiegung. Die ( $hk0$ )-Ebenen sollen also unverbogen bleiben. Jede Schichtebene ist auf der nächsten streckenweise um ein gegen den Schichtabstand kleines Stück verschoben; dadurch wird bei schwachen Biegungen die Ordnung übereinanderliegender Schichten

1) Ruff, O. und Bretschneider, O., Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 1.

2) Feitknecht, W., Z. Kristallogr. **84** (1932) 173.

3) v. Laue, M., Z. Kristallogr. **82** (1932) 127.

4) Für die Überlassung des Präparates möchte ich Herrn Dr. Feitknecht danken.



nur wenig gestört. Der Zusammenhang mit den von Polanyi<sup>1)</sup> betrachteten Biegegleitungen ist der, daß hier infolge der geringen Schubfestigkeit in Richtung der Schichtebenen jede einzelne Molekülschicht »geglitten« ist. Es erscheint fraglich, ob eine derartige Deformation als rein plastisch zu bezeichnen ist.

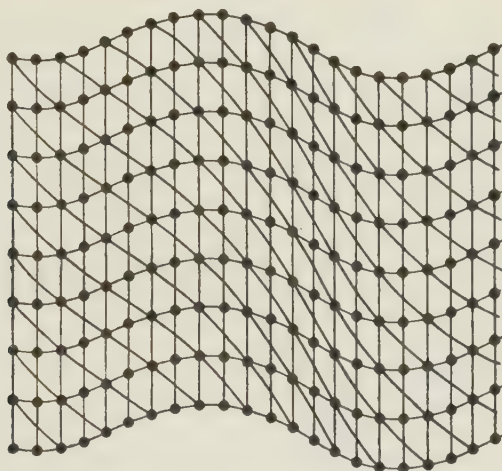


Fig. 3. Verbogenes Schichtengitter.

Wir wollen nun für ein derartiges Modell die Breite der Röntgenreflexe der verschiedenen Ebenenarten abschätzen. Wir berechnen hierzu einfachheitshalber die Differenz des größten und kleinsten Netzebenenabstandes für jede Ebenenart. Schon aus der Figur ist zu ersehen, daß dieser Unterschied für  $(hkl)$ -Ebenen sehr viel stärker ist als für  $(hk0)$  und  $(00l)$ .

Eine elementargeometrische Überlegung ergibt, daß diese Differenz  $\Delta d$ , bezogen auf den Netzebenenabstand  $d$  im unverbogenen Kristall, für  $(hk0)$ - und  $(00l)$ -Ebenen

$$\Delta d/d = 1 - \cos \delta$$

und für  $(hkl)$ -Ebenen

$$\Delta d/d = 2 \left( 1 - \frac{\cos \delta}{\sqrt{1 + \sin \delta \cdot \sin 2\varphi}} \right)^2$$

ist. Darin ist  $\delta$  der größte Winkel, den die Wellung der Basis gegen die Nor-

1) Polanyi, M., Z. Kristallogr. **61** (1925) 49. S. auch Dehlinger, U., Z. Kristallogr. **65** (1927) 615, welcher geringe Linienverbreiterungen (von der Größenordnung des  $K_\alpha$ -Dublettabstandes) bei stark gewalzten Metallen durch Kornverbiegungen erklärt hat.

2) Wir haben hier die Formel der Übersichtlichkeit halber nur für Kristallsysteme angegeben, bei denen die  $c$ -Achse senkrecht auf der Basis steht. Das Wesentliche läßt sich schon hieran klar machen, und außerdem kristallisieren die eingangs erwähnten Stoffe alle hexagonal oder rhombisch. Die Verallgemeinerung auf niedriger symmetrische Strukturen macht keine Schwierigkeiten.

mallage erreicht, und  $\varphi$  der Neigungswinkel der betrachteten Ebenenschar gegen die Normalbasis. Für kleine  $\delta$  lassen sich beide Ausdrücke nach  $\delta$  entwickeln und zusammenfassen:

$$\Delta d/d = \delta \cdot \sin 2\varphi + \delta^2/2.$$

Die Reflexverbreiterung ist also für eine Ebene mit  $\varphi = 45^\circ$  am größten, wie auch anschaulich klar ist. Das Wesentliche ist aber, daß für (00l) und (hkl0) ( $\varphi = 0^\circ$  und  $90^\circ$ ) die Verbreiterung nur mit  $\delta^2$  geht, während für alle (hkl) ein in  $\delta$  lineares Glied vorhanden ist. Bei kleinen  $\delta$  ergibt sich daher für die letzteren eine wesentlich stärkere Verbreiterung als für die ersteren. Ein spezielles Beispiel mag dies zeigen: Bei einem Bragg'schen Winkel  $\vartheta$  von  $45^\circ$  und einer maximalen Wellung  $\delta$  von  $10^\circ$  beträgt die Winkelverbreiterung der Reflexe für (hkl0) und (00l)  $0,85^\circ$ , dagegen  $10^\circ$  für eine  $45^\circ$ -Fläche. Ebenen mit  $\varphi = 15^\circ$  bzw.  $75^\circ$  zeigen immer noch eine Verbreiterung von  $5^\circ$ .

Über die Richtung der Biegungsachse wird nur angenommen, daß sie parallel zur Basis ist, im übrigen kann sie aber von Ort zu Ort verschieden sein. Außerdem kann auch an derselben Stelle Krümmung nach zwei Dimensionen vorhanden sein.

Bei der Ableitung der Formel wird über die Periodenlänge der Verbiegung nichts vorausgesetzt. Es ist aber zu beachten, daß bei kleiner Periode, d. h. wenn die Bereiche annähernd gleichen Ebenenabstandes klein werden, zu der berechneten Verbreiterung noch eine solche infolge »Teilchenkleinheit« kommt. Auch dieser Effekt ist für die (hkl)-Ebenen am größten, da eben für diese gewissermaßen die »Teilchen« stärker gegeneinander abgesetzt sind.

Die beschriebene Annahme einer Wellung kann vielleicht durch folgende Beobachtungen gestützt werden:

a) Die leichte plastische Verbiegbarkeit vieler Schichtgitterkristalle ist bekannt. Bei Graphit und Molybdänsulfid z. B. ist es sogar schwer, unverbogene Stücke zu erhalten. Auch die von Hofmann hergestellten Graphitsäurekristalle sind nach seinen Angaben stets spontan verbogen.

b) Auf einer von S. B. Hendricks<sup>1)</sup> wiedergegebenen Schwenkaufnahme eines Kaolinitkristalls sind die Basisreflexe stark verlängert, woraus Hendricks schließt, daß der Kristall in Wirklichkeit aus vielen kleinen Teilchen besteht, deren Basisebenen Neigungen von  $12$ – $45^\circ$  gegen die Spaltfläche haben. Auf derselben Aufnahme ist aber außerdem zu sehen, daß die (hkl)-Reflexe auf der ersten Schichtlinie nicht nur verlängert, sondern auch stark verbreitert sind. Vielleicht liegt also auch hier die von uns angenommene Wellung vor; die gegeneinander geneigten »Teilchen« wären dann also nicht ideal gebaute Einkristalle. Nach Ross und Kerr<sup>2)</sup> ist auch eine makroskopische Verbiegung für Kaolinit geradezu charakteristisch; der Grund hierfür ist nach Pauling<sup>3)</sup> vielleicht in der Ungleichwertigkeit von Ober- und Unterseite der Einzelschicht zu sehen.

1) Hendricks, S. B., Z. Kristallogr. **71** (1929) 269.

2) Ross, C. S., und Kerr, P. F., U.S.A. Geol. Survey, Prof. Papers **165** E (1931).

3) Pauling, L., Proc. Nat. Acad. Sc. **16** (1930) 578. Vergl. auch Gruner, J. W., Z. Kristallogr. **83** (1932) 75 und 394.

Schließlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die unsymmetrische Verbreiterung der  $(hk0)$ -Reflexe nach größeren Winkeln, die an kleinen Rußteilchen<sup>1)</sup>, an  $MoS_2$ <sup>2)</sup> und auch öfters an schlecht kristallisierten basischen Salzen<sup>3)</sup> beobachtet wird, nicht notwendig auf dem Kreuzgittereffekt zu beruhen braucht, sondern auch durch unsere Wellung hervorgerufen würde. Die Verbreiterung der  $(hk0)$ -Reflexe muß ja bei den von uns gemachten Annahmen einseitig nach größeren Winkeln stattfinden.

Im ganzen muß allerdings gesagt werden, daß es bisher noch keinen eindeutigen Beweis für das Vorhandensein dieser Art von Wellung zu geben scheint. Auch eigene Versuche im hiesigen Institut an verschiedenen Schichtgitterkristallen führten nicht zu einer Entscheidung. Es ist ja aber durchaus denkbar und sogar wahrscheinlich, daß weder die Arnfeltsche Vorstellung, noch die hier entwickelte allein zutreffend ist, sondern es werden beide Fälle vorkommen können, vielleicht auch am selben Material überlagert.

Eine Entscheidung wäre vielleicht zu erwarten, wenn Stoffe bekannt würden, welche die  $(hkl)$ -Verbreiterung zeigen, bei denen aber die  $c$ -Achse nicht senkrecht auf der Basis steht. Das Arnfeltsche Modell würde dann verlangen, daß auch die  $(hk0)$ -Reflexe nach Maßgabe der Achsenwinkel unscharf sind, während es bei unserem Modell denkbar wäre, daß gerade die  $(hk0)$ -Ebenen unverbogen bleiben und daher relativ scharfe Reflexe geben.

Zusammenfassung: Es wird die Annahme einer speziellen Art von Verbiegung bei Schichtengittern entwickelt, welche die häufig beobachtete anormale Verbreiterung der  $(hkl)$ -Interferenzen gegenüber den  $(hk0)$  und  $(00l)$  zu erklären vermag. Es handelt sich um eine monolamellare Biegegleitung, bei welcher die  $(hk0)$ -Ebenen als solche unverbogen erhalten bleiben (Fig. 3). Einige Beobachtungen werden angeführt, die für diese Annahme sprechen können.

1) Hofmann, U., l. c.

2) Arnfelt, H., l. c.

3) Feitknecht, W., Mündliche Mitteilung.

Bern, Mineralogisch-petrographisches Institut.

Eingegangen den 12. April 1935.

---

## Bücherbesprechungen.

**Robert Ritter von Srbik, Geologische Bibliographie der Ostalpen von Graubünden bis Kärnten.** Herausgegeben vom D. Ö. A.-V. Bd. I. 687 p. München-Berlin, Oldenbourg, 1935. Subskr.Pr. f. beide Bde. RM. 57.50. (Später RM. 70.—.)

Diese umfangreiche Bibliographie (über 50000 Arbeiten von mehr als 3800 Autoren), die sich vom Beginn des 18. Jahrh. bis 1934 erstreckt, wendet sich naturgemäß in erster Linie an Geologen. Der breite Raum, den Mineralogie und Petrographie darin einnehmen, rechtfertigt aber eine Erwähnung auch an dieser Stelle. Der vorliegende Band gliedert den Stoff in 54 Gebietsgruppen, der bald erscheinende II. Bd. wird eine Aufteilung in 17 Fachgruppen, sowie ein Autorenverzeichnis enthalten. Bei fast jedem derartigen Werke wird sich die eine oder andere Lücke finden lassen, so auch hier. Dem Ref. ist z. B. das Fehlen des Werkes »Chemismus Schweizer Gesteine«, herausgegeben von der Geotechnischen Kommission der Schweiz. Nat. Gesellschaft, aufgefallen<sup>1)</sup>. Diese Feststellung soll aber durchaus keine Herabwürdigung des ausgezeichneten Werkes bedeuten, das sicher vielfach zu Rate gezogen werden wird. Druck und Ausstattung sind vorzüglich.

Conrad Burri.

---

1) Wie wir vom Autor vernehmen, soll dieses neben andern in einem Nachtrag im zweiten Band aufgeführt werden.

### Berichtigung.

Störende Druckfehler in dem Artikel von Jiří Novák: Ein Beitrag zur Symmetrieverminderung der Korrosionsfiguren durch optisch aktive Zusätze. *Z. Kristallogr.* 90 (1935) 385.

In der Erläuterung der Mikrophotographien auf S. 387 ist zu setzen Fig. 5 statt Fig. 3, Fig. 3 statt Fig. 4, Fig. 4 statt Fig. 5. Die Figuren 2—5 selber sind dagegen richtig numeriert.

---



# Kristallchemische Untersuchungen über Aluminiumverbindungen mit spinellartigem Gitterbau und über $\gamma$ - $Fe_2O_3$ .

Mit einem Beitrag über die mineralisatorische Wirkungsweise  
von Fluoriden<sup>1)</sup>.

Von

Ernst Kordes<sup>2)</sup>.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der  
Universität Leipzig Nr. 362.)

Über die Kristallstruktur von Spinellen ist in den letzten 15 Jahren eine sehr große Anzahl von wissenschaftlichen Untersuchungen veröffentlicht worden. Es wurden auch zahlreiche synthetische Verbindungen vom Spinelltypus erhalten, die im Mineralreich nicht vorkommen. Alle

## 1) Zusatz nach Eingang obiger Arbeit bei der Redaktion:

Durch freundliche Vermittlung von Herrn Professor Dr. P. Niggli hatte Verfasser nach Absendung des Manuskripts Gelegenheit, den Inhalt der mittlerweile in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von E. J. W. Verwey "The crystal structure of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  and  $\gamma$ - $Al_2O_3$ " aus einem Fahnenabzug zu erfahren. Verwey und der Verfasser deuten beide in ihren vollkommen unabhängigen Untersuchungen die Struktur dieser zwei Oxyde im Prinzip in gleicher Weise. Ebenso wie der Verfasser erteilt auch Verwey den O-Ionen dieselbe Anordnung wie in den normalen Spinellen, so daß in einer Elementarzelle mit 32 O-Ionen  $24\frac{1}{2}$  Al- bzw.  $Fe^{+3}$ -Ionen enthalten sein müßten. Verwey diskutiert ebenfalls, wenn auch nur ganz kurz, die Möglichkeit einer größeren Elementarzelle oder einer niedrigeren Symmetrie, doch konnte er in den Pulverdiagrammen von  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  hierfür keine Anhaltspunkte finden. Bei der  $\gamma$ -Tonerde benutzte er die von H. B. Barlett veröffentlichten Daten. Verfasser gelangte auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen an  $\gamma$ - $Al_2O_3$  zu neuartigen Ergebnissen, die über diejenigen von Verwey hinausgehen. Vor allem wurde die pro Elementarzelle mit 32 O-Ionen übrigbleibende eine Sauerstoffvalenz berücksichtigt und in diesem Zusammenhang die stabilisierende Rolle kleiner Beimengungen von Oxyden oder Wasser gittermäßig zu erklären versucht. Außerdem wurden vom Verfasser in den sehr lange belichteten Aufnahmen von Mg-Spinell, Li-Spinell und vor allem von  $\gamma$ -Tonerde bisher bei Spinellen noch nicht beobachtete neue Interferenzlinien erhalten, die Veranlassung zu einer genaueren Nachprüfung der bisherigen Strukturdeutung der Spinelle geben.

2) Der Inhalt dieser Arbeit ist am 9. Mai 1935 in der Leipziger »Chemischen Gesellschaft« vorgetragen worden; über die Untersuchungen am Li-Al-Spinell ist vom Verfasser in derselben Gesellschaft schon im Mai 1934 berichtet worden.

bisher bekanntgewordenen Verbindungen mit Spinellbau lassen sich durch die schematische Formel:  $MM'_2X_4$  wiedergeben, in der  $M$  und  $M'$  zwei verschiedenwertige Metallionen und  $X$  ein passendes Kation (meist  $O^{-2}$  oder  $S^{-2}$ ) bedeuten.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Mineralisatoren und über die Kristallchemie von Lithium wurde ein neuartiger *Li-Al*-Spinell erhalten, der die Veranlassung zu dieser Arbeit gegeben hat.

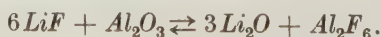
### I. Synthese und Eigenschaften des *Li-Al*-Spinells.

Schon vor zwei Jahren wurde vom Verfasser in einer kurzen vorläufigen Mitteilung (1) über spinellartig gebaute Kristalle berichtet, die man aus Schmelzen von *LiF* mit  $Al_2O_3$  erhält. Die neue Verbindung wurde als ein feines weißes Pulver isoliert und bestand aus isotropen rundlichen Körnern oder mikroskopischen Oktaedern. Die Pulveraufnahme zeigte große Übereinstimmung mit einer entsprechenden Röntgenaufnahme vom gewöhnlichen Spinell  $MgAl_2O_4$ . Die in der oben erwähnten Mitteilung angegebene Analyse eines noch etwas verunreinigten Präparates ergab einen  $Al_2O_3$ -Gehalt von 96 Gew. %.

Da diese aus Schmelzen von *LiF* mit  $Al_2O_3$  erhaltenen Kristalle Spinellbau hatten, wurde vom Verfasser in der vorläufigen Mitteilung die naheliegende Vermutung ausgesprochen, daß es sich um einen Spinell handeln könnte, in dem das  $MgO$  durch das kristallchemisch in mancher Hinsicht ähnliche *LiF* ersetzt sei. Die Analyse zeigte allerdings einen wesentlich höheren  $Al_2O_3$ -Gehalt als einer Verbindung  $LiF \cdot Al_2O_3$  zukommen müßte. Da jedoch der gewöhnliche Spinell  $MgO \cdot Al_2O_3$  ebenfalls größere Tonerdemengen in sein Gitter isomorph aufzunehmen vermag, so brauchte der höhere Tonerdegehalt der Kristalle in keinem Widerspruch mit der angenommenen Deutung zu stehen.

Bei der weiteren Untersuchung dieses *Li-Al*-Spinells ergaben sich jedoch verschiedene neue Beobachtungen, die zu der Deutung als Spinell von der Zusammensetzung  $LiF \cdot Al_2O_3 + n Al_2O_3$  nicht paßten. Vor allem wurden bei der thermischen Analyse des Systems *LiF*— $Al_2O_3$  in Mischungen mit geringem  $Al_2O_3$ -Gehalt in dem Schmelzprodukt mitunter auch pseudooktaedrische schwachdoppelbrechende Kristalle gefunden, die als *Li*-Monoaluminat  $Li_2O \cdot Al_2O_3$  identifiziert werden konnten.

Aus dieser Beobachtung mußte also geschlossen werden, daß in den Schmelzen von *LiF* mit  $Al_2O_3$  eine doppelte Umsetzung stattfindet entsprechend dem reziproken Gleichgewicht:



Ein Schmelzversuch mit einer Mischung von 25 Mol%  $Li_2CO_3$  und 75 Mol%  $AlF_3$  lieferte daher tatsächlich ebenfalls die bisher beschriebenen isotropen Kriställchen des *Li-Al*-Spinells.

Zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung dieses Spinells mußte mithin zunächst ein vollkommen sauberes Präparat hergestellt werden. Hierfür hat sich folgende Methode bewährt.

Eine Mischung von etwa 70 Mol%  $LiF$  und 30 Mol% aus Ammoniumalaun hergestellter  $\gamma$ -Tonerde wurde im Platintiegel vor dem Gebläse geschmolzen, wobei die  $\gamma$ -Tonerde praktisch quantitativ als *Li*-Spinell gebunden wurde. Das Produkt wurde gepulvert und mit  $Na_2CO_3$  nochmals umgeschmolzen. Nach dem Auskochen mit starker Salzsäure und Auswaschen wurde das Pulver unter dem Mikroskop auf seine Reinheit geprüft. Das Umschmelzen mit  $Na_2CO_3$  und Auskochen mit  $HCl$  wurde mehrmals wiederholt, bis das Präparat nur aus oktaedrischen oder rundlichen isotropen Körnern des *Li*-Spinells bestand.

Dieses reine Präparat wurde nunmehr sorgfältig analysiert. Die Tonerde-Bestimmung erfolgte nach Aufschluß des Pulvers mit Kaliumbisulfat nach der Thiosulfatmethode.

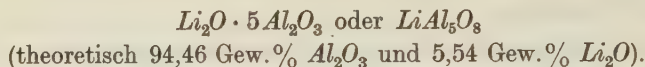
Große Schwierigkeiten bereitete die direkte *Li*-Bestimmung. Diese gelang schließlich auf folgende Weise. Das feinst gepulverte Präparat wurde zunächst ein paar Stunden auf dem Sandbade mit einer Mischung von  $HF + H_2SO_4 + NH_4HF_2$  behandelt, darauf mit  $NH_4$ -bisulfat geschmolzen, dann wieder mit der ersten Mischung behandelt und so fort, bis nach längerer Zeit nahezu die gesamte Einwaage in Lösung gegangen war. Der kleine Rest an nicht aufgeschlossener Substanz erwies sich unter dem Mikroskop als unveränderter *Li*-Spinell. Dieser Rest wurde daher von der ursprünglichen Einwaage abgezogen. In der Lösung wurde das Aluminium nach Vertreiben der Schwefelsäure mit Ammoniak gefällt und als Oxyd gewogen. In den vereinigten Filtraten wurde das *Li* als Lithiumsulfat bestimmt.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung des *Li*-Spinells:

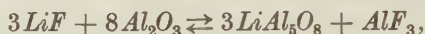
94,5 Gew.%  $Al_2O_3$  und 5,5 Gew.%  $Li_2O$ .

Eine direkte qualitative Prüfung auf Fluor, das auf Grund obigen Analyseergebnisses nur in sehr geringen Mengen hätte anwesend sein können, ließ sich wegen der ungünstigen Aufschlußmöglichkeiten nicht durchführen. Da die bei der Analyse gefundenen  $Al_2O_3$ - und  $Li_2O$ -Mengen zusammen 100,0 % ergeben, so kam sowieso nur eine aus diesen beiden Oxyden bestehende Verbindung in Betracht.

Umgerechnet auf Molekularverhältnisse ergibt obiges Analysenresultat für die Zusammensetzung der spinellartigen Kristalle:



Bei der Synthese des *Li-Al*-Spinells aus Schmelzen von *LiF* mit *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* vollzieht sich demnach folgende Reaktion:



deren Gleichgewicht sehr stark nach der rechten Seite verschoben ist.

Bei einem Überschuß an *LiF* wird das *AlF<sub>3</sub>*, soweit es beim Schmelzprozeß nicht verdampft, als Lithiumkryolith *Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>* gebunden. Auf Grund dieses Analysenergebnisses muß der spinellartige Bau dieser Kristalle auf andere Weise, als in der zu Anfang zitierten vorläufigen Mitteilung geschehen, gedeutet werden. Eine Gegenüberstellung mit der verdoppelt geschriebenen Formel des gewöhnlichen Magnesiumspinells ergibt:

Magnesiumspinell: *Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>8</sub>*

Lithiumspinell: *LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>*.

Der Übergang vom *Mg*-Spinell zum neuartigen *Li*-Spinell läßt sich zwanglos deuten durch gekoppelten Ersatz von *2Mg* durch *LiAl*, wobei die Summe der positiven Ladungen dieser Atome unverändert 4 bleibt.

Das spezifische Gewicht des *Li*-Spinells wurde nach der Schwebemethode mit Clericischer Lösung zu

$$D_{20} = 3,606$$

gefunden. Die Lichtbrechung der Kristalle, bestimmt nach der Einbettungsmethode, beträgt für *Na*-Licht:

$$n_D = 1,735 \pm 0,001.$$

Der *Li*-Spinell *LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>* ähnelt in seinen sämtlichen Eigenschaften wie chemische Widerstandsfähigkeit, Gitterbau, Härte, Dichte und Lichtbrechung, in hohem Maße dem Spinell *MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Auf die Kristallstruktur des neuartigen Spinells wird in einem besonderen Abschnitt weiter unten noch ausführlicher eingegangen werden.

Bei der Synthese des *Li*-Spinells aus *LiF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Schmelzen wurden stets Kristalle erhalten, deren Zusammensetzung genau der Verbindung *LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>* entsprach. Homogene Präparate mit einem überschüssigen *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*-Gehalt, etwa wie bei der Kristallisation des *Mg-Al*-Spinells aus



tonerdereichen Schmelzen, entstanden bei der oben beschriebenen Synthese des *Li*-Spinells nicht.

Der Spinell  $LiAl_5O_8$  zeigte bei mehrstündigem Erhitzen bis etwa 1600° C keine merkliche Veränderung. Über 1600° (bis etwa 1700°) erhitzte Proben erwiesen sich nach dem Erkalten z. T. als schwach doppelbrechend, ohne daß Spuren von Schmelzerscheinungen zu erkennen waren. Die Doppelbrechung dürfte mithin durch teilweisen Übergang in Korund infolge Verflüchtigung von  $Li_2O$  verursacht sein.

Es wurden auch Versuche unternommen, den Spinell  $LiAl_5O_8$  auf andere Weise als oben beschrieben, zu erhalten, um unter anderem auch durch die Synthese den rein oxydischen Aufbau des *Li*-Spinells zu bestätigen. Es sei jedoch vorweggenommen, daß die Synthese aus  $LiF$  und kalziniertem Ammoniumalaun am besten gelingt und zu den reinsten Präparaten führt. Verwendet man an Stelle der feinen aus Ammoniumalaun hergestellten  $\gamma$ -Tonerde  $\alpha$ -Korund, gefälltes Aluminiumhydrat oder andere Aluminiumoxyd-Präparate, so verläuft die Bildung des *Li*-Spinells in  $LiF$ -Schmelzen meist wesentlich unvollständiger. Es bildet sich zugleich auch kristalliner Korund, der sich chemisch vom *Li*-Spinell nicht trennen läßt. Möglicherweise begünstigt nicht nur die feindisperse Form, sondern auch die spinellartige Struktur der aus Ammoniumalaun hergestellten  $\gamma$ -Tonerde die Bildung des *Li*-Spinells.

Beim direkten Zusammenschmelzen von  $Li_2CO_3$  mit  $\gamma$ -Tonerde und erst recht mit anderen Tonerdepräparaten erfolgt nur eine sehr unvollständige Bildung des *Li*-Spinells. Die Tonerdekörner reagieren oberflächlich mit dem  $Li_2CO_3$  unter Bildung des Spinells  $LiAl_5O_8$ , wodurch eine schützende Hülle um den restlichen  $Al_2O_3$ -Kern des Kornes entsteht. Auf diese Weise wird die weitere Umsetzung verzögert, der Kern geht schließlich infolge der hohen Temperatur in den gegenüber  $\gamma$ -Tonerde stabileren  $\alpha$ -Korund über, so daß die Umsetzung zu  $LiAl_5O_8$  praktisch ganz zum Stillstand kommt. Nimmt man größere Splitter von Korund und taucht sie längere Zeit in geschmolzenes  $Li_2CO_3$ , so bilden sich an der Oberfläche des Korunds oft zahlreiche mikroskopisch-kleine isotrope Oktaeder, die höchstwahrscheinlich dem *Li*-Spinell entsprechen.

Ein Zusatz von  $LiCl$  zu Schmelzen von  $Li_2CO_3$  mit  $Al_2O_3$  scheint die Bildung von  $LiAl_5O_8$  etwas zu begünstigen, jedoch bei weitem nicht in so hohem Maße wie  $LiF$ .

Recht gut gelingt dagegen die Synthese des *Li*-Spinells aus einer mit  $Al_2O_3$  gesättigten Schmelze von Lithiumborat. Analyse, Röntgenaufnahme und mikroskopischer Befund ergaben die Identität dieser Kristall-

chen mit dem *Li*-Spinell. Diese Synthese beweist, daß die Anwesenheit von Fluor prinzipiell zur Bildung dieser Verbindung nicht erforderlich ist, daß es sich also um eine rein oxydische Verbindung handelt.

Die große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren beruht auf dem hohen Tonerdegehalt und auf der Spinellstruktur der Verbindung  $LiAl_5O_8$ . Als ein Lithiumaluminat ist dieser Spinell aber zugleich auch sehr stabil gegen alkalische Schmelzen. Hiermit wird verständlich, daß der quantitative Aufschluß, in Analogie zum *Mg*-Spinell, nur mit schmelzendem Kaliumbisulfat gelingt (Ammoniumbisulfat allein genügt hierzu nicht) und daß man andererseits den *Li*-Spinell als feines Pulver durch Behandeln mit geschmolzenem  $Na_2CO_3$  von seinen Verunreinigungen befreien kann. Eventuell vorhandene kleine Oktaeder werden hierbei nicht abgestumpft.

Es ist zu erwarten, daß keramische Geräte aus diesem *Li*-Spinell sowohl gegen heiße konzentrierte Säuren (auch Flußsäure), als auch gegen alkalische Schmelzen sehr widerstandsfähig sein werden. Durch direktes Tempern von  $Li_2CO_3$ — $Al_2O_3$ -Gemischen gelangt man jedoch aus den oben beschriebenen Gründen zu keinem homogenen Präparat. Dieses gelingt aber unter den in der keramischen Industrie vorhandenen Bedingungen, wenn man zunächst aus  $Li_2CO_3$  und  $Al_2O_3$  durch Tempern das Lithiummonoaluminat  $Li_2O \cdot Al_2O_3$  herstellt und dieses mit weiteren 4 Molen  $Al_2O_3$  durch Brennen bei etwa 1200° in  $LiAl_5O_8$  verwandelt. Bei dieser Arbeitsweise sind offenbar bessere Diffusionsbedingungen vorhanden, so daß man Brennprodukte erhält, die nur aus isotropen Körnern bestehen und deren Röntgenpulveraufnahme nur die Linien von  $LiAl_5O_8$  aufweist. Bei dieser Art der Synthese kann man an Stelle der feindispersen  $\gamma$ -Tonerde sogar den in der keramischen Industrie zum Brennen von Aluminiumoxydgeräten benutzten sehr feinen  $\alpha$ -Korund verwenden.

## II. Mischkristallbildung zwischen den beiden Spinellen

### $MgAl_2O_4$ und $LiAl_5O_8$ .

Die große Ähnlichkeit von  $LiAl_5O_8$  und  $MgAl_2O_4$ , besonders auch im Gitterbau, worauf weiter unten noch näher eingegangen wird, ließ die Möglichkeit einer Mischkristallbildung zwischen beiden Spinellarten erwarten.

Da ein direktes Tempern von  $MgO$  und  $Al_2O_3$  mit  $Li_2CO_3$  zur Synthese homogener Mischkristalle auf Grund obiger Erfahrungen wenig erfolgversprechend erschien, wurde die Synthese der Mischkristalle ebenfalls in Fluoridschmelzen durchgeführt. Ein Gemisch von  $MgCO_3$  und

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im gewünschten Verhältnis wurde mit überschüssigem  $\text{LiF}$  vor dem Gebläse geschmolzen. Das Produkt wurde zerrieben, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  umgeschmolzen und mit  $\text{HCl}$  ausgekocht. Das übriggebliebene noch etwas verunreinigte Pulver wurde mit geschmolzenem Ammoniumbisulfat behandelt und nochmals mit  $\text{HCl}$  ausgekocht. Das auf diese Weise erhaltene Präparat war homogen und bestand ausschließlich aus isotropen kleinen Oktaedern und rundlichen Körnern. Die Analyse ergab 84,8 Gew. %  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und 15,2 Gew. %  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , oder in Molprozenten (unter Verdoppelung der Formel des  $\text{Mg}$ -Spinells zur Erzielung vergleichbarer Molekülgrößen)

84,1 Mol %  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$  und 15,9 Mol %  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ .

Die Pulveraufnahme dieses Mischkristalles ergab, wie zu erwarten war, eine Gitterkonstante, die zwischen der von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und von  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  lag. Die Interferenzlinien waren bei diesen Mischkristallen gegenüber den Röntgenaufnahmen der reinen Komponenten etwas verbreitert. Hieraus ist zu schließen, daß die bei dieser Art Synthese, und ohne nachfolgende längere Temperung bei höheren Temperaturen, erhaltenen Mischkristallkörner begreiflicherweise in sich nicht ganz homogen.

Durch die Synthese dieser Mischkristalle ist eindeutig bewiesen, daß die Verbindungen  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  tatsächlich übereinstimmenden Gitterbau haben.

### III. Synthese und Eigenschaften kristalliner $\gamma$ -Tonerde.

Von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kennt man bisher folgende Kristallmodifikationen:

1.  $\alpha$ -Tonerde (Korund), trigonal;
2.  $\beta$ -Tonerde, hexagonal;
3.  $\gamma$ -Tonerde, regulär;
4.  $\delta$ -Tonerde, sog. »Blanc-Tonerde«, trigonal.

Die von Zimmertemperatur bis etwa 2000° stabile Modifikation ist anscheinend der Korund. Die  $\delta$ -Tonerde ist nach N. Parravano und V. Montoro, die sie näher beschrieben (2), ebenso wie der Korund, trigonal. Man kann die  $\delta$ -Tonerde nach W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel (3) gewissermaßen als aus einem gelockerten Korundgitter bestehend auffassen.

Von der  $\gamma$ -Tonerde konnte man bis vor kurzem wegen ihrer höchst-dispersen Form immer nur Pulveraufnahmen mit wenigen und nur recht verschwommenen Interferenzlinien erhalten. Alle bisherigen recht zahlreichen Untersuchungen über die Struktur der  $\gamma$ -Tonerde ergaben einen fraglos spinellartigen regulären Gitterbau (4 bis 8).

Als die hier mitgeteilten Untersuchungen über den *Li*-Spinell schon im Gange waren, erschien eine Arbeit von Helen Blair Barlett (9), in der unter anderem mitgeteilt wurde, daß aus *Li*<sub>2</sub>*O*-haltigen Silikatschmelzen *Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub>-Kriställchen in Form kleiner optisch isotroper Oktaeder erhalten wurden. Die Analyse der isolierten Kriställchen ergab: 99,7 Gew. % *Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> und 0,35 Gew. % *Li*<sub>2</sub>*O* (Summe 100,05).

Der Gehalt an *Li*<sub>2</sub>*O* wurde von der Verfasserin auf geringe Verunreinigungen des Präparates durch nicht entferntes Lithiumaluminat zurückgeführt. Die Dichte dieser von H. B. Barlett als  $\zeta$ -Tonerde bezeichneten Modifikation wurde zu 3,6 und die Lichtbrechung für Natriumlicht zu 1,736 angegeben. Die Debye-Scherrer-Aufnahme ergab ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Die Lage und Intensität der Interferenzlinien zeigte große Ähnlichkeit mit einer Pulferaufnahme von *Mg*-Spinell. Als Mittelwert der Gitterkonstante wurde 7,903 berechnet. Das Präparat konnte mehrere Stunden bei etwa 1600° geglüht werden, ohne daß es sich veränderte. Nach dem Niederschmelzen bestand das Produkt aus  $\alpha$ -Korund.

Der russische Forscher D. Beljankin (21) wies wohl mit Recht darauf hin, daß es sich bei diesen von H. B. Barlett beschriebenen *Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub>-Kriställchen nicht um eine neue Modifikation der Tonerde handeln kann. H. B. Barlett müsse vielmehr ein besonders gut kristallines Präparat der bisher nur in hochdispenser Form bekannten  $\gamma$ -Tonerde in den Händen gehabt haben. Alle von der genannten Forscherin angegebenen Eigenschaften ihres Tonerdepräparates stimmten mit den für kristalline  $\gamma$ -Tonerde zu erwartenden überein.

Da die von H. B. Barlett gegebene Beschreibung der oktaedrischen Tonerde mit Ausnahme der chemischen Zusammensetzung in jeder Hinsicht auch auf den oben behandelten *Li*-Spinell paßte, mußte Verfasser seine Untersuchung auch auf die  $\gamma$ -Tonerde ausdehnen. Hierfür war vor allen Dingen erforderlich,  $\gamma$ -Tonerde in möglichst reiner und kristalliner Form zu erhalten. Durch genügend hohes Tempern feindispenser  $\gamma$ -Tonerde kann man dieses Ziel nicht erreichen, da sich die reine  $\gamma$ -Tonerde, wie bekannt, zwischen etwa 900° bis 1200° mit merklicher Geschwindigkeit in  $\alpha$ -Korund umwandelt. Von Silikatschmelzen wurde abgesehen, weil die Reindarstellung der  $\gamma$ -Tonerde, wie aus der Mitteilung von H. B. Barlett zu entnehmen war, unter diesen Bedingungen Schwierigkeiten bereitet.

Nach zahlreichen vergeblichen Bemühungen gelang schließlich die Synthese einer sehr kleinen Menge kristalliner  $\gamma$ -Tonerde aus Phosphatschmelzen. Ammoniumphosphat wurde in einem Rhodiumtiegel lang-



sam erhitzt, bis alles Ammoniak vertrieben war. In der Schmelze wurde nunmehr soviel feindisperse  $\gamma$ -Tonerde gelöst, bis eine leichte Trübung verblieb. Hierauf wurde unter Rühren so lange  $Li_2CO_3$  in kleinen Portionen hinzugegeben, bis sich die Schmelze klärte. Die Schmelze wurde dann mit soviel  $Li_2CO_3$  weiter versetzt, bis wieder eine Trübung entstand und die fortlaufende mikroskopische Prüfung der glasigen Proben die Anwesenheit einer größeren Menge isotroper oktaedrischer Kriställchen anzeigte. Das nach dem Abkühlen z. T. glasige Schmelzprodukt wurde zerrieben, mit überschüssigem  $Na_2CO_3$  kurz umgeschmolzen und in Salzsäure gelöst. Das ungelöst gebliebene weiße Pulver bestand ausschließlich aus isotropen kleinen Oktaedern und rundlichen Körnern. Unter dem Mikroskop waren keine merklichen Mengen von Verunreinigungen zu erkennen. Die Analyse dieses reinen Präparates ergab 99,6 Gew. %  $Al_2O_3$ . Da nur sehr geringe Mengen des Präparates zur Verfügung standen, mußte auf eine direkte quantitative Bestimmung des qualitativ nachgewiesenen Lithiums verzichtet werden. Es ist jedoch, wie weiter unten näher ausgeführt wird, mit Sicherheit anzunehmen, daß die restlichen 0,4 Gew. % der Substanz aus  $Li_2O$  bestanden. Diese  $Li_2O$ -Menge würde auch sehr gut mit dem von H. B. Barlett in ihrem Präparat offenbar direkt ermittelten  $Li_2O$ -Gehalt (0,35 Gew. %) übereinstimmen.

Das spezifische Gewicht dieser immerhin noch sehr fein kristallinen  $\gamma$ -Tonerde wurde nach der Schwebemethode zu

$$D_{20} = 3,619$$

gefunden. Die Bestimmung der Lichtbrechung nach der Einbettungsmethode ergab praktisch Übereinstimmung mit der von *Li*-Spinell:

$$n_D = 1,73(5).$$

H. B. Barlett (9) gab für ihr  $\gamma$ -Tonerdepräparat an:  $D_{20} = 3,6$  und  $n_D = 1,736$ . D. Beljankin und N. Dilaktorsky (10) erhielten durch Extrapolation der von F. Rinne (20) für Mischkristalle von  $MgAl_2O_4$  mit  $Al_2O_3$  angegebenen Werte für die reine  $\gamma$ -Tonerde  $D = 3,647$  und  $n_{578} = 1,733$ . Die Meßergebnisse stimmen bei Berücksichtigung der Feinkörnigkeit des Präparates innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Pulveraufnahme ergab sehr scharfe und zahlreiche Interferenzlinien. Die Lage und Intensität der stärkeren Linien zeigte größte Ähnlichkeit mit einer entsprechenden Aufnahme von  $LiAl_5O_8$  oder  $MgAl_2O_4$ , wodurch die bisherige Auffassung von der spinellartigen Struktur der  $\gamma$ -Tonerde erneut bestätigt wird.

#### IV. Ergebnisse der Debye-Scherrer-Aufnahmen von kristallinem $\gamma$ - $Al_2O_3$ , $LiAl_5O_8$ und $MgAl_2O_4$ .

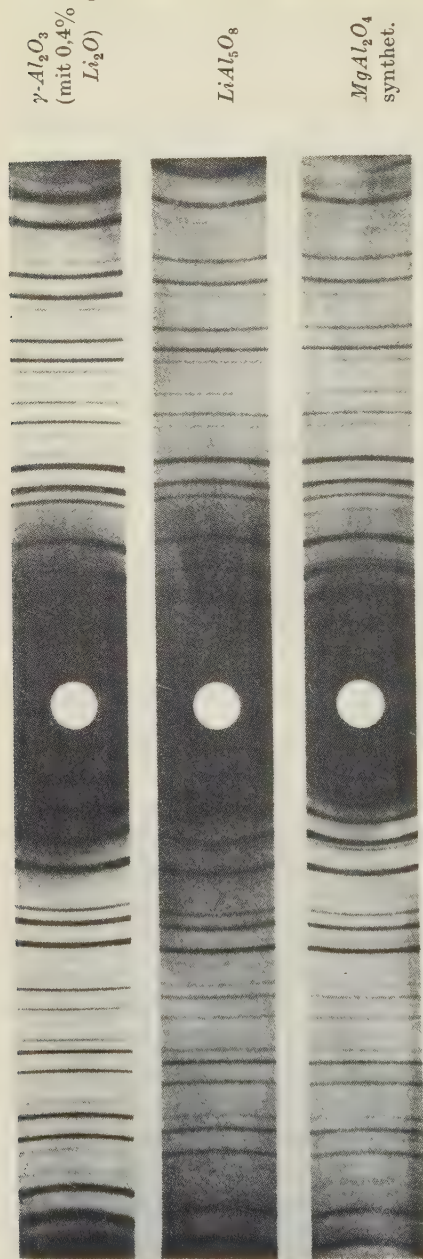


Fig. 4.

Wie in den vorherigen Kapiteln schon mitgeteilt wurde, zeigen die Pulveraufnahmen von  $LiAl_5O_8$  und kristallinem  $\gamma$ - $Al_2O_3$  große Ähnlichkeit mit entsprechenden Aufnahmen von  $MgAl_2O_4$ . In Fig. 1 sind die Pulverdiagramme dieser Verbindungen abgebildet. Die Abbildungen stammen von mit Absicht sehr lange belichteten Aufnahmen, damit auch die schwachen Linien möglichst deutlich zu sehen sind. In Tab. I sind die Ergebnisse der Auswertung der Aufnahmen von  $\gamma$ -Tonerde,  $LiAl_5O_8$  und von einem in Bitterfeld hergestelltem  $Mg$ - $Al$ -Spinell von der Zusammensetzung  $MgO \cdot 1,1 Al_2O_3$  einander gegenübergestellt. In Fig. 2 sind diese Röntgendiagramme zur besseren Veranschaulichung der Zusammenhänge und Unterschiede schematisch dargestellt. Die geschätzte Intensität ist in Prozenten der Intensität der stärksten Interferenzlinien des betreffenden Präparates angegeben. Die Aufnahmen erfolgten mit durch Nickel

gefilterter Kupfer- $K_\alpha$ -Strahlung. Eine Untersuchung der benutzten Röntgenröhre mit einem Spektrographen ergab trotz der Filterung mit Nickel außer der starken  $Cu-K_\alpha$ -Linie noch eine sehr schwache  $Cu-K_\beta$ -Linie und ferner eine noch viel schwächere Linie der  $K_\alpha$ -Strahlung von Eisen. Bei der Auswertung der Röntgenaufnahmen konnten also von den starken Linie der  $Cu-K_\alpha$ -Strahlung eventuell auch die entsprechenden sehr schwachen  $Cu-K_\beta$ -Linien und von den Linien stärkster Intensität auch noch äußerst schwache Linien von Eisen erwartet werden.

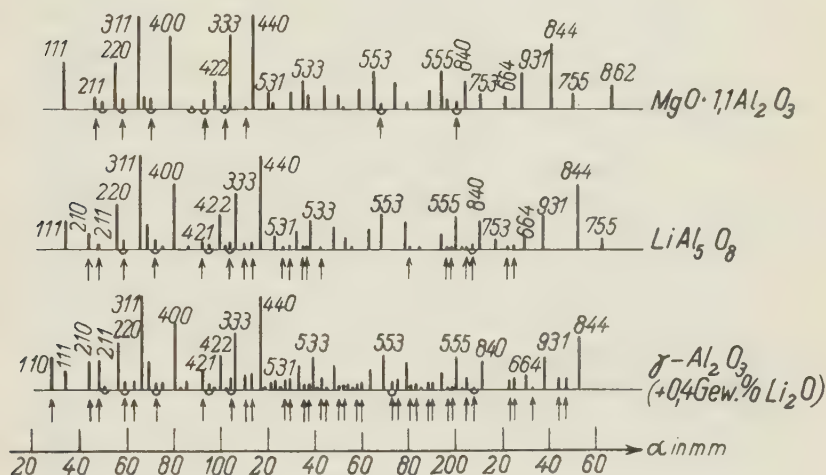


Fig. 2. Schematische Pulverdiagramme. Die Interferenzlinien mit gemischten Indizes sind mit einem Pfeil, die als  $\beta$ -Linien deutbaren mit einem Bogen versehen.

Wie aus Tab. I zu ersehen ist, konnte nur die Linie Nr. 12 von  $\gamma-Al_2O_3$  und von  $LiAl_5O_8$  als  $Fe$ -Linie gedeutet werden. Dagegen konnten etliche sehr schwache Linien auf die restliche  $Cu-K_\beta$ -Strahlung zurückgeführt werden. Eindeutig gilt dieses bei der Linie Nr. 5, während die übrigen eventuellen  $\beta$ -Linien sich ihrer Lage nach z. T. auch als  $\alpha$ -Linien der  $Cu$ -Strahlung deuten ließen. Falls die Intensität der  $\alpha$ -Linie, die der betreffenden  $\beta$ -Linie entspricht, nicht den stärksten Linien gleichkommt, so ist der Auslegung der gemessenen schwachen Interferenz als  $\alpha$ -Linie der Vorzug zu geben. Das dürfte möglicherweise bei der Linie Nr. 51 von  $\gamma-Al_2O_3$  und von  $MgAl_2O_4$  zutreffen.

In Tab. I sind vorläufig beide Deutungen mit den entsprechend berechneten Gitterkonstanten ineinander gegenübergestellt.

Tabelle I. Auswertung der Pulveraufnahmen.

 $Cu K_{\alpha}$ -Strahlung, Kameradurchmesser 99,8 mm, 17 mA, 97 Volt primär.

Nr.	$hkl$	$\gamma-Al_2O_3$ (mit 0,4 Gew. % $Li_2O$ ) 7 $\frac{1}{4}$ St. belichtet			$LiAl_5O_8$ 9 $\frac{1}{2}$ St. belichtet			$MgO \cdot 1,1 Al_2O_3$ 8 $\frac{1}{2}$ St. belichtet		
		$J$ gesch.	$\lg \sin \alpha$	$a_0$ in Å	$J$ gesch.	$\lg \sin \alpha$	$a_0$ in Å	$J$ gesch.	$\lg \sin \alpha$	$a_0$ in Å
1	110	35	9,13937	7,8846	—	—	—	—	—	—
2	111	20	9,22514	7,9260	30	9,22566	7,9166	50	9,21701	8,0752
3	210	30	9,33734	7,9028	15	9,33598	7,9276	—	—	—
4	211	28	9,37671	7,9068	5	9,37687	7,9038	12	9,36198	8,1796
5	220 $\beta$	0,5	9,39255	7,9570	—	—	—	5	9,38477	8,1010
6	220	50	9,43981	7,8953	50	9,43888	7,9122	50	9,43006	8,0746
7	221	7	9,46399	7,9208	10	9,46077	7,9798	10	9,45326	8,1190
	300 oder 311 $\beta$			7,9153			7,9742			8,1133
8	310	7	9,48825	7,8957	—	—	—	—	—	—
10	311	100	9,50966	7,8826	100	9,50904	7,8938	100	9,50044	8,0518
11	222	30	9,52801	7,8926	25	9,52697	7,9115	12	9,51767	8,0828
12	220 $Fe$	0,5	9,53718	7,9320	8	9,53806	7,9158	—	—	—
13	320	5	9,54481	7,9032	8	9,54306	7,9350	10	9,53432	8,0964
	400 $\beta$			7,9254			—			8,1192
14	321	4	9,56130	7,8959	0,5	9,56130	7,8958	—	—	—
15	400	70	9,59074	7,8878	70	9,58989	7,9035	80	9,58113	8,0644
16	410	0,5	9,60359	7,8935	—	—	—	—	—	—
17	322			—	—	—	—	—	—	—
	330	7	9,61596	7,8942	—	—	—	—	—	—
18	411			—	—	—	—	—	—	—
	420	—	—	—	—	—	—	2	9,62670	8,1180
19	422 $\beta$	18	9,64966	7,8902	4	9,64863	7,9090	—	—	8,0384
	421			7,8978			7,9171			8,0783
20	332	3	9,65934	7,9088	4	9,65828	—	10	9,64953	8,0895
	333 $\beta$			15,710 :2=7,855			—			—
21	(931)	0,5	9,66897	7,8846	—	—	—	—	—	—
22	422	36	9,67896	7,8977	36	9,67792	7,9035	30	9,66894	8,0686
23	430	1	9,68711	7,8946	1	9,68665	7,9060	—	—	—
24	500			7,9168			7,9100			8,0844
	431	10	9,69579	7,9168	5	9,69494	7,9333	6	9,68547	8,1072
25	440 $\beta$			7,8813			7,9086			8,0572
	333	60	9,70472	7,8906	60	9,70322	7,9113	80	9,69514	8,0384
26	511			7,8848			7,8924			8,0516
	432	16	9,71973	7,8735	4	9,71859	7,8982	0,5	9,71903	8,0384
27	520			7,8913	5	9,72699	7,8924			8,0384
	521	16	9,72741	7,8913			7,8982	100	9,73233	8,0516
28	440			7,8913	100	9,74068	7,8982			8,0516
29	522	1	9,74774	7,8913			—	—	—	—
	441			7,8913			—			—
30	433	5	9,75476	7,8817	—	—	—	—	—	—
	530			7,8817			—			—



Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	<i>hkl</i>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mit 0,4 Gew. % $\text{Li}_2\text{O}$ ) 7 $\frac{1}{4}$ St. belichtet			$\text{LiAl}_2\text{O}_6$ 9 $\frac{1}{2}$ St. belichtet			$\text{MgO} \cdot 4,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 8 $\frac{1}{2}$ St. belichtet		
		<i>J</i> gesch.	lg sin $\alpha$	$a_0$ in Å	<i>J</i> gesch.	lg sin $\alpha$	$a_0$ in Å	<i>J</i> gesch.	lg sin $\alpha$	$a_0$ in Å
31	531	7	9,76063	7,8893	12	9,75943	7,9112	16	9,75094	8,0673
32	442	0,5	9,76708	7,8833	—	—	—	5	9,75649	8,0770
	600									
33	610	8	9,77270	7,8893	0,5	9,77128	7,9152	—	—	—
34	532	10	9,77874	7,8848	0,5	9,77803	7,8977	—	—	—
	611									
35	620	25	9,79004	7,8828	18	9,78869	7,9064	17	9,78003	8,0657
	621									
36	540	5	9,79491	7,8908	1	9,79476	7,8935	—	—	—
	443									
37	541	5	9,79991	7,8950	1	9,79829	7,9245	—	—	—
38	533	35	9,80614	7,8746	30	9,80455	7,9035	30	9,79589	8,0627
39	622	0,5	9,81040	7,8878	—	—	—	12	9,80058	8,0682
	542									
40	630	12	9,81560	7,8820	0,5	9,81435	7,9048	—	—	—
41	631	1	9,82059	7,8782	—	—	—	—	—	—
42	444	27	9,82966	7,8813	23	9,82823	7,9073	25	9,81984	8,0616
43	632	2	9,83340	7,8948	—	—	—	—	—	—
	700									
	543									
44	550	3	9,83806	7,8897	—	—	—	—	—	—
	710									
45	551	3	9,84239	7,8892	12	9,84109	7,9128	16	9,83297	8,0622
	711									
46	640	1	9,84649	7,8913	0,5	9,84561	7,9073	2	9,83749	8,0566
47	641	5	9,85067	7,8906	—	—	—	—	—	—
	720									
48	552	8	9,85499	7,8857	—	—	—	—	—	—
	633									
	721									
49	642	20	9,86312	7,8815	20	9,86199	7,9020	22	9,85366	8,0550
50	553	38	9,87455	7,8797	38	9,87327	7,9030	40	9,86525	8,0502
	731									
	643									
	650									
51	oder	8	9,88115	7,8913	—	—	—	5	9,87085	8,0807 8,0993
	555 $\beta$									
	751 $\beta$									
52	651	10	9,88487	7,8878	—	—	—	—	—	—
	732									
53	800 $\alpha_1$	30	9,89231	7,8780	30	9,89109	7,9002	30	9,88263	8,0556
	800 $\alpha_2$	—	—	—	—	—	—	—	9,88337	8,0684
	652									
54	740	1	9,89511	7,8882	1	9,89443	7,8988	—	—	—
	810									
	554									
55	741	1	9,89859	7,8853	—	—	—	—	—	—
	811									
56	733	0,5	9,90213	7,8802	0,5	9,90098	7,9012	4	9,89216	8,0632
57	742	5	9,90809	7,8880	—	—	—	—	—	—
	821									
58	653	5	9,91109	7,8904	—	—	—	—	—	—

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	$hkl$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mit 0,4 Gew. % $\text{Li}_2\text{O}$ ) 7 $\frac{1}{4}$ St. belichtet			$\text{LiAlO}_2$ 9 $\frac{1}{2}$ St. belichtet			$\text{MgO} \cdot 1,4 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 8 $\frac{1}{2}$ St. belichtet		
		$J$ gesch.	$\lg \sin \alpha$	$a_0$ in Å	$J$ gesch.	$\lg \sin \alpha$	$a_0$ in Å	$J$ gesch.	$\lg \sin \alpha$	$a_0$ in Å
59	660 $\alpha_1$	17	9,91734	7,8878	17	9,91597	7,9128	18	9,90809	8,0577
	822 $\alpha_2$	—	9,91801	7,8975	—	9,91708	7,9144	—	9,90882	8,0664
60	661	0,5	9,92042	7,8864	0,5	9,91949	7,9033	—	—	—
	830									
61	743	0,5	9,92307	7,8931	1	9,92215	7,9086	—	—	—
	750									
	831									
62	555 $\alpha_1$	35	9,92628	7,8866	35	9,92504	7,9092	40	9,91695	8,0578
	751 $\alpha_2$	—	9,92714	7,8937	—	9,92601	7,9133	—	9,91795	8,0616
63	662	0,5	9,92948	7,8806	1	9,92869	7,8950	10	9,91961	8,0618
64	654	10	9,93177	7,8906	1	9,93131	7,8990	—	—	—
	832									
65	752	1	9,93540	7,8755	3	9,93476	7,8872	6	9,92490	8,0682
	oder 844 $\beta$									
66	840 $\alpha_1$	30	9,94072	7,8788	30	9,93894	7,9112	30	9,93090	8,0590
	840 $\alpha_2$	—	9,94118	7,8922	—	9,93997	7,9142	—	9,93189	8,0628
67	753 $\alpha_1$	—	—	—	8	9,94698	7,9104	15	9,93876	8,0616
	911 $\alpha_2$									
68	760	8	9,95318	7,8935	0,5	9,95253	7,9035	—	—	—
	920									
69	655 $\alpha_1$	12	9,95515	7,9026	1	9,95503	7,9042	—	—	—
	761	—	9,95694	7,8913	—	9,95593	7,9097	—	—	—
70	921 $\alpha_2$	—								
	664 $\alpha_1$	12	9,96082	7,8897	12	9,95970	7,9100	12	9,95151	8,0606
71	664 $\alpha_2$	—	9,96177	7,8924	—	9,96066	7,9144	—	9,95280	8,0590
	762	1	9,96316	7,8917	—	—	—	—	—	—
72	843									
	850									
	922									
73	931 $\alpha_1$	35	9,96814	7,8890	35	9,96704	7,9090	40	9,95887	8,0592
	931 $\alpha_2$	—	9,96920	7,8915	—	9,96812	7,9112	—	9,95997	8,0610
74	852 $\alpha_1$	10	9,97266	7,8926	—	—	—	—	—	—
	852 $\alpha_2$	—	9,97365	7,8946	—	—	—	—	—	—
75	763 $\alpha_1$	10	9,97506	7,8912	—	—	—	—	—	—
	932 $\alpha_2$	—	9,97628	7,8908	—	—	—	—	—	—
76	844 $\alpha_1$	55	9,97954	7,8928	70	9,97865	7,9090	70	9,97053	8,0582
	844 $\alpha_2$	—	9,98044	7,8982	—	9,97971	7,9115	—	9,97163	8,0600
77	755 $\alpha_1$	—	—	—	10	9,98536	7,9086	14	9,97723	8,0580
	771	—	—	—	—	9,98632	7,9130	—	9,97839	8,0588
	933 $\alpha_2$									
78	862 $\alpha_1$	—	—	—	—	—	—	25	9,98782	8,0598
	10.2.0 $\alpha_2$	—	—	—	—	—	—	—	9,98884	8,0632
Mittel $a_0 = 7,89386$				Mittel $a_0 = 7,9120$				Mittel $a_0 = 8,07051$		

Bei den sehr lange belichteten Aufnahmen der untersuchten drei Stoffe wurde überraschenderweise eine größere Anzahl von Interferenzlinien erhalten, die bisher bei Spinellen nicht beobachtet worden sind (Lit. 11—18 und 27). Dieses gilt in ganz besonderem Maße für die

kristalline  $\gamma$ -Tonerde. Bei dieser sind sogar mehrere neue Linien von so großer Intensität zu beobachten, z. B. von (210) und (211), daß sie schon unter die mittelstarken Linien zu rechnen sind. Das Intensitätsverhältnis der Linien ist bei den drei Verbindungen begreiflicherweise nicht vollkommen gleich. Im großen und ganzen beobachtet man für viele schwächere Linien eine deutliche Abnahme der Intensität in der Reihenfolge  $\gamma$ -Tonerde— $LiAl_5O_8$ — $MgAl_2O_4$ . Bei einigen wenigen Linien erfolgt aber die Intensitätsabnahme auch in umgekehrter Reihenfolge. Hiermit wird verständlich, daß sich die Anzahl der noch sichtbaren schwachen Linien von Substanz zu Substanz ändert. Die Gesamtzahl der sichtbaren Interferenzlinien ist bei gleicher Belichtungsdauer bei weitem am größten bei kristalliner  $\gamma$ -Tonerde und am geringsten beim  $Mg$ -Spinell. Die Verbindung  $LiAl_5O_8$  nimmt hier wie auch sonst in mancher Hinsicht eine Mittelstellung ein.

Bei sehr sorgfältiger Beobachtung konnten auf den lange belichteten Filmen die in Tab. I angegebenen Linien gemessen werden. Alle bisher veröffentlichten Strukturuntersuchungen ergaben für  $MgAl_2O_4$  und die übrigen anologen spinellartig gebauten Stoffe ein reguläres flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante von rund 8 Å. Es gelang auch bei zahlreichen Spinellen die Intensitäten der Linien in mehr oder weniger guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu berechnen (vgl. z. B. 16—18). Aus Tab. I ist zu ersehen, daß besonders bei der  $\gamma$ -Tonerde, doch ebenso auch noch beim  $Li$ -Spinell, fraglos zahlreiche Linien beobachtet werden konnten, die mit einem flächenzentrierten Gitter bei einer Gitterkonstante von etwa 8 Å unvereinbar sind, da sie unter diesen Umständen Interferenzen mit gemischten Indizes angehören müßten. Auch beim  $Mg$ -Spinell treten anscheinend einige solche, wenn auch nur sehr schwache Linien auf. Es seien hier nur einige wenige bei  $\gamma$ -Tonerde und  $LiAl_5O_8$  besonders deutliche Linien mit gemischten Indizes hervorgehoben, die unmöglich von durch das Filter hindurchgegangener  $\beta$ -Strahlung herkommen können. Es sind dies die Interferenzlinien der Flächen: (110), (210), (211) und (421). Außerdem treten bei kristalliner  $\gamma$ -Tonerde noch zahlreiche andere Interferenzen von Flächen mit gemischten Indizes auf, doch sind sie größtenteils nur von außerordentlich geringer Intensität. Immerhin waren bei  $\gamma$ -Tonerde außer den oben erwähnten noch die Linien folgender Flächen mit gemischten Indizes leicht zu erkennen: (432), (521), (532), (542), (651), (654), (655), (852), (763). Bei  $LiAl_5O_8$  ist die Intensität der eben aufgezählten Linien, die fraglos nicht von  $\beta$ -Strahlung herrühren können, im allgemeinen schon sehr viel schwächer. Die

Linien der Flächen (852) und (763) waren beim *Li*-Spinell überhaupt nicht mehr zu erkennen. Sehr deutlich zu sehen ist hier eigentlich nur noch die Linie von (210), die allerdings wegen der erheblichen allgemeinen Schwärzung in diesem Gebiet des Films recht schlecht einzumessen war. Die Linie von (440), die im Gebiet stärkster allgemeiner Schwärzung zu erwarten wäre, ist bei *LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>* und beim *Mg*-Spinell nicht mehr zu erkennen, während sie bei der  $\gamma$ -Tonerde sehr deutlich zu sehen ist. Beim *Mg*-Spinell ist von Linien, die Flächen mit gemischten Indizes angehören, nur noch die Linie der Fläche (244) deutlich sichtbar, wenn auch aus Gründen der allgemeinen Schwärzung nur recht schlecht einmeßbar. Die Interferenz von (210) ist beim *Mg*-Spinell gar nicht mehr zu erkennen gewesen. Die übrigen sichtbaren Linien von Flächen mit gemischten Indizes könnten beim *Mg*-Spinell an und für sich der Lage nach ebenso gut auch von noch durchgeschlüpfter  $\beta$ -Strahlung herkommen. Die Aufnahmen von *Mg*-Spinell mit **normaler** Belichtungszeit würden allein für sich keinerlei ernste Veranlassung geben, daran zu zweifeln, daß die bisherige Gitterdeutung richtig sei. Erst die nunmehr erhaltenen Pulveraufnahmen der drei spinellartig gebauten Stoffe, die eine geschlossene Reihe darstellen, und die festgestellte Mischbarkeit von *Mg*-Spinell mit *Li*-Spinell und mit  $\gamma$ -*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* lassen auf Grund der gefundenen neuen Interferenzlinien gewisse Bedenken aufkommen.

Bei  $\gamma$ -Tonerde war außerdem noch eine allerdings außerordentlich schwache Linie zu erkennen, die, soweit sie nicht von geringen Verunreinigungen herkommt, nur bei Verdoppelung der Gitterkonstante untergebracht werden konnte (in Tab. I, Linie Nr. 24 [931]).

Da von *MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* und *LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>* Mischkristalle erhalten wurden, haben diese beiden Verbindungen ohne Zweifel praktisch denselben Gitterbau. Interferenzlinien, die beim *Li*-Spinell auftreten, sind auch beim *Mg*-Spinell zu erwarten, sofern ihre Intensität infolge des anderen Chemismus noch ausreicht, die Linien auf dem Film sichtbar werden zu lassen. Erteilt man dem *Mg*-Spinell eine Gitterkonstante von etwa 8 Å, so würde mithin sein Gitter unter Berücksichtigung der beim *Li*-Spinell beobachteten Linien mit gemischten Indizes nicht flächenzentriert sein können. Beachtet man, daß *Mg*-Spinell und  $\gamma$ -Tonerde ebenfalls in hohem Maße Mischkristalle geben, wie von G. A. Rankin und H. H. Merwin (29) festgestellt wurde und die F. Rinne näher untersucht hat (20), so sind die Bedenken gegen die bisherige Auffassung der Feinstruktur der Spinelle erst recht begründet. Denn an dem Vorhandensein der z. T.



sogar recht starken Linien von Flächen mit gemischten Indizes kann bei der kristallinen  $\gamma$ -Tonerde nicht gezweifelt werden. Andererseits haben die Berechnungen der Intensitäten der Interferenzlinien, die bei Spinellen von verschiedenen Forschern durchgeführt wurden (vgl. z. B. 16, 17, 18), auch unter der Annahme eines regulären flächenzentrierten Gitters mit einer Gitterkonstante von etwa  $8 \text{ \AA}$  z. T. recht gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen ergeben. Eine Überprüfung der Struktur der Spinelle unter Mitberücksichtigung der bei zwei Gliedern der Spinellgruppe gefundenen neuen Interferenzlinien ist also notwendig und daher schon in Angriff genommen. Vorbehaltlich der Ergebnisse dieser im Gang befindlichen genaueren Strukturuntersuchung der obigen drei spinellartigen Verbindungen kann wohl schon jetzt die Vermutung ausgesprochen werden, daß das Gitter der Spinelle auf Grund der bisherigen zahlreichen Strukturuntersuchungen zwar flächenzentriert sein dürfte, daß den Spinellen aber möglicherweise eine doppelt so große Gitterkonstante zuerteilt werden muß, als sich aus den früheren Röntgenaufnahmen ergab. Unter diesen Voraussetzungen würde sich bei der  $\gamma$ -Tonerde auch die oben erwähnte, allerdings nur außerordentlich schwache Linie Nr. 21 zwanglos unterbringen lassen.

Die Indizierung der Flächen ist in Tab. I in der bisher bei Spinellen üblichen Weise erfolgt, mit alleiniger Ausnahme der soeben erwähnten Linie Nr. 21 von  $\gamma$ -Tonerde. Die allerschwächsten, kaum noch erkennbaren Linien konnten begreiflicherweise nur mit großer Ungenauigkeit gemessen werden. Daher ist vielleicht bei einzelnen der schwächsten Linien und bei den paar Linien im Gebiet starker allgemeiner Schwärzung der ermittelte Wert der Gitterkonstante mit einem verhältnismäßig großen Fehler behaftet, oder aber die Indizierung der schwächsten Linien ließ sich nicht einwandfrei durchführen. Bei der Interferenz Nr. 12 von Eisen (220) und Nr. 13 von Kupfer  $[(320)_\alpha \text{ bzw. } (400)_\beta]$  war die Ausmessung besonders ungenau, da die beiden Linien sich praktisch zu einem gemeinsamen breiten Streifen vereinigen.

Als Mittelwert für die Gitterkonstanten errechnen sich aus allen in der Tabelle angeführten Linien in Ångström-Einheiten: für  $\gamma$ -Tonerde 7,894 bzw. 15,788, für  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  7,912 bzw. 15,824 und für synthetischen Spinell von der Zusammensetzung  $\text{MgO} \cdot 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$  8,0705 bzw. 16,141. Da dieser Mittelwert von den zahlreichen sehr schwachen und daher z. T. nur ungenau gemessenen Linien stark beeinflußt ist, wurden zur genaueren Ermittlung der Gitterkonstanten von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Li}$ -Spinell Pulveraufnahmen mit Steinsalz gemacht. Die Auswertung dieser Auf-

nahmen ergab unter Verwendung nur der gut meßbaren Linien folgende genauere Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 & \dots a_0 = 7,895 \pm 0,006 \text{ \AA} \text{ bzw. } 15,790 \text{ \AA}. \\ \text{LiAl}_5\text{O}_8 & \dots a_0 = 7,903 \pm 0,004 \text{ \AA} \text{ bzw. } 15,806 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Für den in Abschnitt II erwähnten aus Fluoridschmelzen hergestellten Mischkristall mit 84,1 Mol%  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$  und 15,9 Mol%  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  wurde mit Steinsalz für die Gitterkonstante  $a_0 = 8,046$  bzw.  $16,092 \text{ \AA}$  gefunden. Unter der Annahme, daß sich die Gitterkonstante im System  $\text{LiAl}_5\text{O}_8 - \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$  linear mit der Molekularkonzentration der Komponenten (bezogen auf die hier angegebenen Molekulargrößen) ändert, errechnet sich mit den Gitterkonstanten des Mischkristalls ( $a_0 = 8,046$ ) und von  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  ( $a_0 = 7,903$ ) für den reinen  $\text{Mg}$ -Spinell  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$  die Gitterkonstante  $a_0 = 8,073 \text{ \AA}$ . Bei einem Spinell von Ceylon fanden F. Machatschki (18)  $a_0 = 8,08$  und W. H. Bragg  $a_0 = 8,07$  (11) und an einem durch Diffusion im festen Zustand hergestellten reinen  $\text{Mg}$ -Spinell H. Hauptmann und S. Nowák (27)  $a_0 = 8,059$ , und S. Holgersson (14)  $a_0 = 8,09 \text{ \AA}$ . Aus der Übereinstimmung der oben berechneten Gitterkonstante des reinen  $\text{Mg}$ -Spinells mit den von diesen Forschern gemessenen Werten kann man entnehmen, daß bei der Mischkristallbildung zwischen  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  und  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$ , wie zu erwarten war, keine nennenswerte Deformation der Gitterbausteine der reinen Komponenten eintritt.

Aus der gefundenen Gitterkonstante und der gemessenen Dichte berechnet sich für  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  folgende Anzahl Moleküle in der Elementarzelle:

$$n = \frac{3,606 \cdot 7,903^3 \cdot 0,606}{269,79} = 3,998.$$

In der Elementarzelle dieser Größe sind mithin 4 Moleküle bzw. bei Verdoppelung der Gitterkonstante 32 Moleküle  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  enthalten. Diese Zahl entspricht den gefundenen 8 bzw. 64 Molekülen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in der Elementarzelle des  $\text{Mg}$ -Spinells.

Mit  $a_0 = 7,903 \text{ \AA}$  und  $n = 4$  berechnet sich für den  $\text{Li}$ -Spinell  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  die Dichte:

$$D_{\text{röntg.}} = \frac{4 \cdot 269,79}{7,903^3 \cdot 0,606} = 3,6078$$

in guter Übereinstimmung mit der gefundenen Dichte von 3,606.

Die gefundene Gitterkonstante  $a_0 = 7,903 \text{ \AA}$  (bzw.  $15,806$ ) von  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  ist etwas geringer als die vom  $\text{Mg}$ -Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ( $a_0 = 8,08$  bzw.  $16,16$ ). Diese Gitterkontraktion war zu erwarten, weil durch die

Substitution von 2  $Mg$  durch  $LiAl$  im Spinell das eine  $Mg$ -Ion durch das praktisch<sup>1</sup> gleich große  $Li$ -Ion (nach V. M. Goldschmidt beträgt der empirische Ionenradius beider Elemente  $0,78 \text{ \AA}$ ) ersetzt wird, das zweite  $Mg$ -Ion dagegen durch das merklich kleinere  $Al$ -Ion (nach V. M. Goldschmidt  $R_{Al} = 0,57 \text{ \AA}$ ) (49).

Die Atomanordnung, besonders von  $Li$  und  $Al$  im Gitter des hinsichtlich seiner Molekularformel neuartigen  $Li$ -Spinells  $LiAl_5O_8$  und im Gitter der  $\gamma$ -Tonerde ist Gegenstand der oben erwähnten im Gang befindlichen genaueren Strukturuntersuchung dieser Stoffe. Die hierbei zugleich beabsichtigte Überprüfung der Gitterstruktur der Spinelle allgemein ist besonders wichtig im Hinblick auf die umfangreiche Diskussion, die die Verteilung der Metallionen im Spinellgitter während der letzten Jahre hervorgerufen hat (siehe besonders 16, 17 und 18).

Für die reine  $\gamma$ -Tonerde berechnet sich mit der ermittelten Gitterkonstante  $a_0 = 7,895 \text{ \AA}$  und der gefundenen Dichte 3,619 folgende Anzahl Moleküle  $Al_2O_3$  in der Elementarzelle:

$$n = \frac{3,619 \cdot 7,895^3 \cdot 0,606}{101,94} = 10,58.$$

Bei Verdoppelung der Gitterkonstante zu  $a_0 = 15,790 \text{ \AA}$  würde sich  $n$  zu 84,64 ergeben.

In der Elementarzelle eines oxydischen Spinells sind unter Zugrundelegung einer Gitterkonstante von etwa  $8 \text{ \AA}$  im ganzen 32 Sauerstoffatome vorhanden. Man ist wohl berechtigt, diese verhältnismäßig großen Sauerstoffionen im Spinell gewissermaßen als Gitterträger anzusehen. Setzen wir dasselbe auch bei der spinellartig gebauten  $\gamma$ -Tonerde voraus, so gehören zur Neutralisation dieser 32 Sauerstoffionen  $21\frac{1}{3}$   $Al$ -Ionen. Ein spinellartig gebautes Aluminiumoxyd müßte also in einer Elementarzelle dieser Größe theoretisch  $21\frac{1}{3} : 2 = 10,666$  Moleküle  $Al_2O_3$  enthalten. Bei Verdoppelung der Gitterkonstante würde sich  $n$  theoretisch auf 85,328 erhöhen. Diese auf Grund der Spinellstruktur theoretisch berechnete Anzahl  $Al_2O_3$ -Moleküle in der Elementarzelle stimmt mit der oben röntgenographisch ermittelten Molekülzahl gut überein.

Mit  $n = 10,666$  und  $a_0 = 7,895$  berechnet sich für kristalline  $\gamma$ -Tonerde folgende Dichte:

$$D_{\text{röntg.}} = \frac{10,666 \cdot 101,94}{7,895^3 \cdot 0,606} = 3,646.$$

Bei der vom Verfasser erhaltenen immerhin noch sehr feinkörnigen  $\gamma$ -Tonerde war die Dichte zu 3,619 ermittelt worden. Die Extrapolation

tion der von F. Rinne (20) angegebenen Dichten von aus dem Schmelzfluß hergestellten Mischkristallen von  $MgAl_2O_4$  mit überschüssiger  $\gamma$ -Tonerde ergibt nach D. Beljankin und N. Dilaktorsky (10) für reine  $\gamma$ -Tonerde  $D = 3,647$ . Aus der guten Übereinstimmung besonders der letzteren Dichteangabe mit der aus der Spinellstruktur theoretisch abgeleiteten Molekülzahl  $n = 10,666$  röntgenographisch berechneten Dichte kann man schließen, daß die oben gemachte Voraussetzung hinsichtlich der Übereinstimmung der Verteilung der Sauerstoffionen im Gitter der  $\gamma$ -Tonerde mit der im Spinell zutrifft.

Eine Verdoppelung der Gitterkonstante wäre auf diese Berechnung ohne Einfluß.

### V. Strukturelle Beziehungen zwischen $\gamma$ - $Al_2O_3$ und $\gamma$ - $Fe_2O_3$ .

Auch vom  $Fe_2O_3$  kennt man eine kubische  $\gamma$ -Modifikation. Diese unterscheidet sich vom trigonalen Hämatit durch ihren Ferromagnetismus. O. Baudisch und L. Welo (22) erhielten das ferromagnetische  $Fe_2O_3$  durch vorsichtige Oxydation von Magnetit  $Fe_3O_4$  und fanden hierbei, daß diese chemische Veränderung von keiner Strukturumwandlung begleitet wird. Die Pulveraufnahmen von ferromagnetischem  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  und von Magnetit ergaben dieselben Interferenzlinien und die gleichen Intensitätsverhältnisse. Hieraus schlossen O. Baudisch und L. Welo, daß die Aufnahme von Sauerstoff bei der Oxydation von  $Fe_3O_4$  zu  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  am Spinellgitter nichts wesentliches ändert. Die neu hinzugekommenen Sauerstoffatome mußten nach ihrer Ansicht also irgendwie zwischen den Bausteinen des Magnetits Platz gefunden haben. Die in der Elementarzelle von Magnetit enthaltenen 8 Moleküle  $Fe_3O_4$  ergeben in Summa  $Fe_{24}O_{32}$ . Mithin mußte sich die Elementarzelle des kubischen  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  in Summa aus  $Fe_{24}O_{36}$  zusammensetzen, also 12 Moleküle  $Fe_2O_3$  enthalten. Es müßten demnach vier Sauerstoffatome pro Elementarzelle zwischen den übrigen spinellartig angeordneten Atomen Platz gefunden haben. J. Thewlis (23) übernahm diese Vorstellung von Baudisch und Welo. Er zeigte in einer eingehenden Strukturuntersuchung des kubischen  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , daß sich die vier »überschüssigen« Sauerstoffatome so unterbringen lassen, daß eine Berechnung der Linienintensitäten die Beobachtungen gut wiedergibt und auch keine Widersprüche zu Heisenbergs Theorie vom Ferromagnetismus entstehen.

R. Brill (24) stellt in einer Mitteilung über die Struktur des  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  in einer kurzen Notiz das ebenfalls spinellartig kristallisierende  $\gamma$ - $Al_2O_3$  dem kubischen  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  gegenüber. Aus einer Pulveraufnahme von



$\gamma$ -Tonerde berechnet er, so gut es die verwaschenen Linien gestatten, für die Gitterkonstante  $a_0 = 7,91 \text{ \AA}$ . Die Auswertung der Röntgenaufnahme und die von F. Rinne (20) näher untersuchte Mischkristallbildung zwischen  $MgAl_2O_4$  und  $\gamma-Al_2O_3$  ließ R. Brill zu folgender Schlußfolgerung kommen:

»Die Intensitätsverteilung entspricht der des Spinellgitters und unter Berücksichtigung des Rinneschen Befundes kann kein Zweifel darüber bestehen, daß  $\gamma-Al_2O_3$  ebenso wie  $\gamma-Fe_2O_3$  im Spinellgitter kristallisiert. Die Anordnung der überzähligen Sauerstoffatome ist dann ebenso, wie sie von Thewlis für  $\gamma-Fe_2O_3$  angegeben wird.«

Im Gegensatz zum ferromagnetischen  $\gamma-Fe_2O_3$  kennen wir nunmehr die Dichte von kristallinem  $\gamma-Al_2O_3$ . Die Annahme von R. Brill hinsichtlich der Struktur der  $\gamma$ -Tonerde läßt sich daher an Hand der jetzt gut bekannten Gitterkonstante und Dichte nachprüfen. Sollten in der Elementarzelle von  $\gamma$ -Tonerde, ebenso wie von Baudisch und Welo sowie von Thewlis für  $\gamma-Fe_2O_3$  angenommen wurde, 12 Moleküle  $M_2O_3$ , also im ganzen  $M_{24}O_{36}$  enthalten sein, so müßte die Dichte von  $\gamma-Al_2O_3$ :

$$D_{\text{röntg.}} = \frac{12 \cdot 101,94}{7,895^3 \cdot 0,606} = 4,111$$

sein. Dieser Wert ist, wie man sofort erkennt, viel höher als bei der kristallinen  $\gamma$ -Tonerde gefunden worden ist ( $D = 3,619$  bzw.  $3,647$ ). Die von den oben genannten Forschern für  $\gamma-Fe_2O_3$  vorgeschlagene Struktur mit vier überzähligen Sauerstoffatomen pro Elementarzelle kann bei  $\gamma$ -Tonerde also bestimmt nicht zutreffen. Sie würde auch durchaus im Widerspruch zu den sonstigen Erfahrungen über die kristallchemische Rolle der verhältnismäßig großen Sauerstoffionen stehen.

Die vom Verfasser oben vorgeschlagene Struktur des  $\gamma-Al_2O_3$  ergibt keine dieser Schwierigkeiten und führt zu der richtigen Dichte. Der Unterschied zwischen  $MgAl_2O_4$  und  $\gamma-Al_2O_4$  würde dann im wesentlichen darin bestehen, daß die Positionen der  $Mg$ -Ionen teilweise von dreiwertigen  $Al$ -Ionen eingenommen werden und der Rest der  $Mg$ -Positionen unbesetzt bleibt, da bei  $\gamma-Al_2O_3$  eine geringere Anzahl Metallionen zur Neutralisation der 32 Sauerstoffionen nötig ist als im  $Mg$ -Spinell.

Im nächsten Abschnitt wird Gelegenheit sein, nochmals wegen einiger Einzelheiten auf die Struktur der  $\gamma$ -Tonerde zurückzukommen.

Man muß sich nach diesen Erfahrungen an der  $\gamma$ -Tonerde die Frage vorlegen, ob die von den oben genannten Forschern für  $\gamma-Fe_2O_3$  vorge-

schlagene Struktur tatsächlich die einzig mögliche ist. Die Beobachtung, daß Magnetit bei der Aufnahme von Sauerstoff sein Gitter nicht ändert, läßt zwar die Annahme von zwischen den Gitterbausteinen des Magnetits eingelagerten überschüssigen Sauerstoffionen sehr verlockend erscheinen. Auch die bekannte Verwendung von feindispersen  $\gamma$ -Eisenoxyd als katalytischen Sauerstoffüberträger würde diese Auffassung stützen. Sie würde jedoch keineswegs zu den kristallchemischen Erfahrungen über die Rolle der Sauerstoffionen in derartigen kristallisierten Verbindungen passen. Vermutlich würde auch die leider bisher noch nicht bekannte Dichte von kristallinem  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  ebenso im Widerspruch zu der Annahme von 12 Molekülen  $Fe_2O_3$  in der Elementarzelle stehen, wie es beim  $\gamma$ - $Al_2O_3$  der Fall ist.

Die Frage ist daher naheliegend, welche andere Deutung der Struktur von  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  den bisher festgestellten Tatsachen gerecht werden könnte. Hier kann uns wiederum die Isomorphie von  $\gamma$ - $Al_2O_3$  mit  $MgAl_2O_4$  als Wegweiser dienen. Die Sauerstoffgerüste sind bei beiden Verbindungen dieselben, so daß  $MgAl_2O_4$  in hohem Maße  $Al_2O_3$  in sein Gitter isomorph aufzunehmen vermag. Würde es auch zweiwertiges Aluminium geben, so wäre die Mischkristallbildung zwischen  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und einem Spinell der Formel » $Al^{+2}Al_2^{+3}O_4$ « noch umfangreicher als zwischen  $\gamma$ -Tonerde und dem  $Mg$ -Spinell. Beim Eisen ist aber diese Möglichkeit gegeben, so daß hier Mischkristalle zwischen  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  und einem Spinell  $Fe^{+2}Fe_2^{+3}O_4$  tatsächlich entstehen können. Einen Hinweis auf die Existenz solcher Mischkristalle zwischen  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  und Magnetit und auf die Analogie zur Mischkristallbildung zwischen  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und  $MgAl_2O_4$  finden wir auch in einer ganz kurzen Fußnote in der oben zitierten Arbeit von V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde (4, auf Seite 26). Oxydiert man  $Fe_3O_4$  bei nicht zu hohen Temperaturen, so bildet sich  $Fe_2O_3$  in der ferromagnetischen  $\gamma$ -Modifikation, die wegen ihres spinellartigen Gitterbaues gleich als **Mischkristallkomponente** im Gitterverband des restlichen Magnetitkristalles verbleibt. Der Magnetit wird also bei diesem Vorgang einen Mischkristall von  $FeFe_2O_4$  und  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  mit einem im Verlauf der Oxydation ständig zunehmenden  $Fe_2O_3$ -Gehalt darstellen. Da bei dieser Auffassung des Prozesses aus einer Elementarzelle des Magnetits 4,125 etwa gleichgroße Elementarzellen des  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  entstehen, so muß diese Oxydation des Magnetits von einer erheblichen Volumvergrößerung begleitet sein. Genauere Angaben hierüber liegen in der zugänglichen Literatur anscheinend nicht vor, doch dürfte man in der Tatsache, daß das  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  stets feindispers ist bzw. eine große innere

Oberfläche hat, eine Bestätigung für die Volumvergrößerung bei der Oxydation sehen. Da dieser Prozeß in Berührung mit leicht oxydablen Stoffen, besonders Flüssigkeiten und Gasen, fraglos auch in umgekehrter Richtung verlaufen kann, so läßt sich die Verwendungsmöglichkeit von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  als »katalytischer« Sauerstoffüberträger auch auf diese Weise zwanglos erklären.

## VI. Die stabilisierende Wirkung von $\text{Li}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{O}$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Mit dem Stabilitätsgebiet der  $\gamma$ -Tonerde haben sich in den letzten zehn Jahren zahlreiche Forscher beschäftigt (z. B. 3, 10, 20 u. a.). Wir wissen auf Grund dieser Untersuchungen, daß  $\gamma$ -Tonerde zwischen etwa  $900^\circ$  und  $1200^\circ$  mit merklicher Geschwindigkeit in  $\alpha$ -Korund übergeht. Diese Umwandlung ist nach allen bisherigen Erfahrungen monotroper Natur. Die »Umwandlungstemperatur« hängt in hohem Maße von der Darstellungsweise, der sonstigen Vorgeschichte sowie von der Erhitzungsgeschwindigkeit des Präparates ab.

Ebenso ist eine allgemeine Erfahrung, daß die feindisperse  $\gamma$ -Tonerde, wie schon F. Ulrich festgestellt hat (5), hygroskopisch ist. Die allerletzten Spuren Wasser, die in keinerlei stöchiometrischem Verhältnis zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Menge zu stehen scheinen, und die unterhalb 1 Gew. %  $\text{H}_2\text{O}$  liegen, werden auch bei langem Erhitzen an trockener Luft erst bei etwa  $1000^\circ\text{C}$  abgegeben. Dann tritt aber auch zugleich die Umwandlung in  $\alpha$ -Korund ein, der nicht mehr hygroskopisch ist. Man hat mithin den Eindruck, daß die  $\gamma$ -Tonerde, solange in ihr noch diese kleine restliche Menge Wasser enthalten ist, auch noch nicht in  $\alpha$ -Korund übergeht.

Sowohl die von H. B. Barlett (9) als auch die vom Verfasser erhaltene kristalline  $\gamma$ -Tonerde blieb bis etwa  $1600^\circ$  unverändert. Beide Präparate waren also bis zu erheblich höheren Temperaturen beständig, als die bisher bekannte feindisperse  $\gamma$ -Tonerde. Das kristalline  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hatte aber auch in beiden Präparaten einen geringen  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt von rund 0,4 Gew. %. Im Gegensatz zu H. B. Barlett (9) ist Verfasser der Ansicht, daß es sich bei dieser Beimengung von  $\text{Li}_2\text{O}$  keineswegs um eine bei der Reindarstellung nicht entfernte Verunreinigung handelt, sondern um einen wesentlichen Gitterbestandteil der  $\gamma$ -Tonerdekristalle. Schon der in beiden Fällen, trotz ganz verschiedener Herstellungsmethoden, vollkommen übereinstimmende  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt läßt dieses vermuten.

Aus der Spinellstruktur und der gefundenen Dichte wurde oben gefolgert, daß die Elementarzelle von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  10,666 bzw. 85,328 Moleküle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten muß. Bei der bisher angenommenen Größe der spinellartigen Elementarzelle kämen also auf 32 Sauerstoffatome  $21\frac{1}{3}$  Aluminium-

atome. In der Elementarzelle mit doppelt so großer Gitterkonstante kämen entsprechend auf 256 Sauerstoffatome 170  $\frac{2}{3}$   $Al$ -Atome. Ein derartiges Kristallgitter würde sehr wenig stabil sein. Wird dagegen das  $\frac{1}{3}$ - bzw.  $\frac{2}{3}$ -Aluminiumion durch ein bzw. zwei dem Volumen und der Koordinationszahl nach in die Aluminiumpositionen passende einwertige Ionen ersetzt, so kann das Gitter der  $\gamma$ -Tonerde hierdurch wesentlich stabilisiert werden.

Dies ist fraglos die Rolle des kleinen Lithiumgehalts in der kristallinen  $\gamma$ -Tonerde. Man kann sich auf Grund des Spinellbaues der  $\gamma$ -Tonerde auch leicht ausrechnen, welche Mengen  $Li_2O$  erforderlich sind, um diese Stabilisierung im obigen Sinne vollständig durchzuführen. Bei einer Elementarzelle mit 32  $O$ -Atomen, 24  $Al$ -Atomen und 1  $Li$ -Atom würde die  $\gamma$ -Tonerde 1,38 Gew. %  $Li_2O$  enthalten. In einer Elementarzelle dagegen mit der verdoppelten Kantenlänge ( $a_0 = 15,79 \text{ \AA}$ ), die in mancher Hinsicht bei  $\gamma$ - $Al_2O_3$  wahrscheinlicher ist, würden dann entsprechend enthalten sein: 256  $O$ -Atome, 170  $Al$ -Atome und 2  $Li$ -Atome. Das würde einen  $Li_2O$ -Gehalt der  $\gamma$ -Tonerde von 0,34 Gew. % ergeben.

Bei der Synthese aus  $Li_2O$ -haltigen Silikatschmelzen erhielt H. B. Barlett (9), wie oben ausgeführt wurde,  $\gamma$ -Tonerde mit 0,35 Gew. %  $Li_2O$ . Verfasser fand bei der Synthese aus Phosphatschmelzen in der  $\gamma$ -Tonerde ebenfalls etwa 0,4 Gew. %  $Li_2O$ . Diese auf ganz verschiedene Weise hergestellten Präparate von kristallinem  $\gamma$ - $Al_2O_3$  hatten beide praktisch denselben  $Li_2O$ -Gehalt, und dieser entspricht zugleich genau dem oben bei einer Gitterkonstante von  $15,79 \text{ \AA}$  berechneten Gehalt bei vollständigem Ersatz der  $\frac{2}{3}$   $Al$ -Atome pro Elementarzelle durch 2  $Li$ .

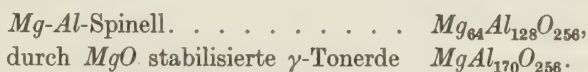
Auch bei einer Gitterkonstante von  $7,895 \text{ \AA}$  würde die Übereinstimmung noch recht gut sein (gefunden 0,4, berechnet 1,37 Gew. %  $Li_2O$ ), da eventuell schon ein unvollständiger Ersatz der in Frage kommenden  $Al$ -Atome durch  $Li$  merklich stabilisierend wirken könnte.

Auf jeden Fall kann nicht daran gezweifelt werden, daß das  $Li$  hier die Rolle eines Stabilisators der  $\gamma$ -Tonerde spielt.

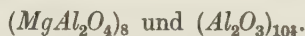
In derselben Weise könnte man sich vorstellen, daß auch das dem  $Li^{+1}$  im Volumen und in der Koordinationszahl entsprechende  $Mg^{+2}$  an die Stelle der oben erörterten  $Al$ -Ionen ins Gitter der  $\gamma$ -Tonerde eintritt und hierdurch dasselbe stabilisiert. Bei einer Gitterkonstante von  $15,79 \text{ \AA}$  müßte bei vollständiger Stabilisierung neben 256  $O$ -Atomen und 170  $Al$ -Atomen 1  $Mg$ -Atom pro Elementarzelle aufgenommen werden. Das würde einen  $MgO$ -Gehalt der  $\gamma$ -Tonerde von 0,463 Gew. % ausmachen. Über die stabilisierende Wirkung kleiner  $MgO$ -Beimengungen auf  $\gamma$ -Tonerde liegen noch keine Beobachtungen vor. Doch kann man die Mischkristall-



bildung von  $MgAl_2O_4$  mit  $\gamma-Al_2O_3$  durchaus in diesem Sinne auffassen. Bei dieser Betrachtungsweise wären mithin die eigentlichen Endkomponenten dieser Mischkristalle die Bestandteile einer Elementarzelle des  $Mg$ -Spinells und der durch  $MgO$  stabilisierten  $\gamma$ -Tonerde. Man müßte demnach, wenn man die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle von  $MgAl_2O_4$  und  $\gamma-Al_2O_3$  in Abhängigkeit von der molaren Konzentration richtig darstellen will, den beiden Endkomponenten eigentlich folgende einander entsprechende chemische Zusammensetzung zuerteilen:



Praktisch wird es jedoch genügen, wenn man hierbei den geringen  $MgO$ -Gehalt der am Aufbau der Mischkristalle teilnehmenden  $\gamma$ -Tonerdekomponente vernachlässigt und für die Berechnung der richtigen Molekularkonzentrationen folgende durch den Spinellbau gegebenen »Molekulargrößen« der Mischkristallkomponenten in Rechnung setzt:



In den Mischkristallen von  $\gamma$ -Tonerde mit  $MgAl_2O_4$ , die von F. Rinne (20) näher untersucht worden sind, ist mithin die eine Mischkristallkomponente im hier erörterten Sinne durch  $MgO$  stabilisierte  $\gamma$ -Tonerde.

Zur Bekräftigung dieser Auslegung sind von einigen in Bitterfeld für obige Arbeit von F. Rinne (20) aus dem Schmelzfluß hergestellten Mischkristalle von  $MgAl_2O_4$  mit überschüssigem  $Al_2O_3$  vom Verfasser nach vorhergegangener chemischen Analyse der Kristalle die Gitterkonstanten nochmals sorgfältig (mit Steinsalz) bestimmt worden. Das Ergebnis ist in Tab. II und in Fig. 3 wiedergegeben. Hierbei sind außer den Werten von den vom Verfasser untersuchten drei Mischkristallen und der reinen kristallinen  $\gamma$ -Tonerde auch noch die Werte eines Mischkristalles aus der Arbeit von F. Rinne (20)<sup>1)</sup> und eines weiteren von V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde (4) erwähnten Mischkristalles mit aufgenommen worden.

Die Molkonzentrationen beziehen sich auf die oben erwähnten »Molekulargrößen«. Man erkennt aus Fig. 3, daß bei dieser Darstellungs-

1) Die von F. Rinne (20) angegebenen Gitterkonstanten der beiden anderen von ihm untersuchten Mischkristalle liegen bedeutend tiefer und ordnen sich in Fig. 3 nicht ein, vermutlich nicht nur wegen ungenauer Ermittlung der Gitterkonstanten, sondern auch weil sich bei ihnen die Zusammensetzung nicht auf den erschmolzenen Kristall, sondern auf die ursprüngliche Ausgangsmischung des Präparates bezog.

weise die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der chemischen Zusammensetzung tatsächlich gut erfüllt ist, wie es bei so ähnlich gebauten Komponenten zu erwarten war.

Tabelle II.

Gitterkonstanten der Mischkristalle von  $MgAl_2O_4$  mit  $\gamma-Al_2O_3$ .

Zusammensetzung		Herkunft	$a_0$ in Å	Beobachter	Nr. in Fig. 3
Mol% ( $MgAl_2O_4$ ) <sub>8</sub>	Mol% ( $Al_2O_3$ ) <sub>104</sub>				
100	—	synthet.	8,09	S. Holgersson (14)	1
100	—	gesintert	8,05(9)	H. Hauptmann u. J. Novák (27)	2
Spinell	—	natürl.	8,08	F. Machatschki (18)	3
"	—	Ceylon	8,07	W. H. Bragg (11)	4
"	—		8,05	F. Rinne (20)	5
93,0	7,0	geschm.	8,07(0)	E. Kordes	6
64,3	35,7	"	8,00(1)	E. Kordes	7
40,0	60,0	"	7,96(4)	F. Rinne (20)	8
28,0	72,0	"	7,94(4)	E. Kordes	9
17	83	"	7,93	V. M. Goldschmidt, T. Barth u. G. Lunde (4)	10
0	100	synthet.	7,89(5)	E. Kordes	11

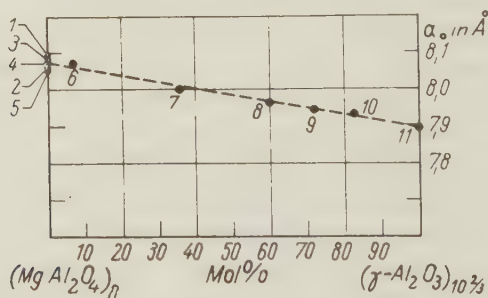


Fig. 3. Abhängigkeit der Gitterkonstante der Mischkristalle von der Konzentration im System  $MgAl_2O_4-\gamma-Al_2O_3$ .

Ob auch ein geringer  $MgO$ -Gehalt das Gitter der  $\gamma$ -Tonerde zu stabilisieren vermag, ist allerdings hiermit noch nicht erwiesen. Die Mischkristallbildung von  $MgAl_2O_4$  mit  $\gamma-Al_2O_3$  kann man zur Seite stellen der von J. A. A. Ketelaar (32) näher untersuchten Mischkristallbildung zwischen  $\alpha-AgJ$  und der Verbindung  $Ag_2HgJ_4$ . Das »Doppelsalz«  $Ag_2HgJ_4$  kristallisiert bei tieferen Temperaturen pseudokubisch und hat einen Gitterbau, der große Ähnlichkeit mit der Struktur vom kubischen  $\alpha-AgJ$

zeigt. In der Elementarzelle von  $\alpha\text{-Ag}_4\text{J}$  und von  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$  sind folgende Anzahl Atome enthalten:  $\text{Ag}_4\text{J}_4$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$ . Die großen  $\text{J}$ -Ionen als »Gitterträger« bilden in beiden Verbindungen, deren Gitterbau einen Zusammenhang mit der Zinkblende-Struktur zeigt, praktisch eine kubisch-dichteste Kugelpackung. Die Mischkristalle von  $\text{Ag}_4\text{J}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$  setzen sich in Analogie zu den Mischkristallen von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder, anders geschrieben, von  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$  und  $\text{Al}_{21}\text{O}_{32}$  ebenfalls aus zwei Komponenten zusammen, bei denen nicht die gleiche Anzahl Metallionen in der sonst übereinstimmend gebauten Elementarzelle enthalten sind.  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$  weist hinsichtlich der Besetzung der Metallpositionen gegenüber dem  $\alpha\text{-Ag}_4\text{J}_4$  gewisse Lücken im Gitter auf. Das hindert diese beiden Stoffe aber ebensowenig, wie wir es vom analogen System  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  her kennen, miteinander Mischkristalle zu geben.

Ganz ähnlich dem  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt dürfte wohl auch der Einfluß des nicht adsorptiven Wassergehaltes der feindispersen reinen  $\gamma$ -Tonerde sein. Falls kein Lithium anwesend ist, übernimmt anscheinend das  $\text{H}_2\text{O}$  die Rolle des Stabilisators, indem  $\text{H}^{+1}$ -Ionen die in Frage kommenden wenigen  $\text{Al}$ -Positionen besetzen und auf diese Weise die überschüssigen Sauerstoffladungen neutralisieren. Eine entsprechend wie beim  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt durchgeführte Rechnung ergibt bei vollständiger Stabilisierung durch  $\text{H}_2\text{O}$  im Fall einer Elementarzelle mit 32  $\text{O}$ -Atomen einen Gehalt an gittermäßig gebundenem Wasser von 0,835 Gew.%, im Fall einer doppelt so großen Gitterkonstante einen Gehalt von 0,21 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Diese geringe Wassermenge entspricht durchaus dem restlichen erst oberhalb etwa  $1000^\circ$  entfernbaren Wassergehalt der feindispersen  $\gamma$ -Tonerde. So enthielt z. B. ein feindisperses, in Flußsäure noch lösliches  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Präparat, das von E. Klever (25) nach vierstündigem Erhitzen bei  $950^\circ\text{C}$  in einem mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten Luftstrom erhalten worden war, noch 0,75 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Beljankin und Dilaktorsky (10) enthielt bei  $890^\circ$  geglühte  $\gamma$ -Tonerde noch 0,63 und bei  $1000^\circ$  geglühte, allerdings schon etwas inhomogen gewordene  $\gamma$ -Tonerde noch 0,34 Gew.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Gitterkonstante von mit  $\text{H}_2\text{O}$  stabilisierter  $\gamma$ -Tonerde könnte vielleicht etwas niedriger sein als bei einem Präparat, das mit  $\text{Li}_2\text{O}$  stabilisiert wurde. Die Tatsache, daß mit der Entfernung dieser letzten Spuren Wasser  $\gamma$ -Tonerde nicht mehr existenzfähig ist, sondern sich in den stabileren  $\alpha$ -Korund umwandelt, stützt ebenfalls die Annahme, daß dieser kleine Wassergehalt, ähnlich wie das  $\text{Li}_2\text{O}$ , bei der reinen  $\gamma$ -Tonerde als Stabilisator wirkt. Vollständig reines und zugleich auch vollkommen wasserfreies  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist demnach wahrscheinlich gar nicht in der Lage, ein stabiles spinellartiges Gitter zu bilden.

Dasselbe dürfte vermutlich auch für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  gelten, doch kann in diesem Fall außer  $\text{H}_2\text{O}$  möglicherweise auch eine kleine Beimengung von  $\text{FeO}$  die Rolle des Stabilisators übernehmen. Wenn man die im vorigen Abschnitt vom Verfasser vorgeschlagene Deutung der spinellartigen Struktur von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zugrunde legt, so müßte in einer Elementarzelle von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit einer Kantenlänge von etwa 16,8 Å bei vollständiger Stabilisierung durch  $\text{FeO}$  folgende Anzahl von Atomen enthalten sein:

256 O-Atome, 170  $\text{Fe}^{+3}$ -Atome und 1  $\text{Fe}^{+2}$ -Atom.

Zur vollständigen Stabilisierung von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  durch  $\text{FeO}$  würde demnach schon ein Gehalt von 0,05 Gew. %  $\text{FeO}$  genügen. Diese kaum nachweisbare Spur  $\text{FeO}$  kann das durch vorsichtige Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hergestellte  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  wohl noch mit Leichtigkeit enthalten.

Daß das Stabilitätsgebiet von  $\gamma$ -Tonerde mit Wassergehalt nur bis etwa 1000°, mit  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt dagegen bis zu wesentlich höheren Temperaturen (mindestens bis 1600°) reicht, paßt gut zu der hier vertretenen Auffassung der Rolle dieser Beimengungen. Denn das in der kristallinen  $\gamma$ -Tonerde enthaltene  $\text{Li}_2\text{O}$  wird fraglos erst bei wesentlich höheren Temperaturen einen merklichen Partialdampfdruck haben als das restliche in der feindispersen  $\gamma$ -Tonerde gebundene Wasser und daher auch erst bei höheren Temperaturen durch Verflüchtigung die Umwandlung in  $\alpha$ -Korund freigeben.

Der bei der  $\gamma$ -Tonerde gefundene gittermäßige Einfluß sehr kleiner Mengen von  $\text{Li}_2\text{O}$  entspricht im Grunde voll und ganz der bekannten Tatsache, daß das  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  stets kleine Mengen anderer Oxyde, besonders  $\text{Na}_2\text{O}$ , enthält. W. L. Bragg, C. Gottfried und J. West (30) konnten die Struktur vom hexagonalen  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ebenfalls nur unter der Annahme einigermaßen deuten, daß in der Elementarzelle nicht 12 Moleküle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , also in summa  $\text{Al}_{24}\text{O}_{36}$  enthalten seien, sondern 35 O-Atome, 23 Al-Atome und 1 Na-Atom.

Prinzipiell könnte man allerdings den Gehalt an  $\text{Li}_2\text{O}$  in der  $\gamma$ -Tonerde auch in der Weise auffassen, daß das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gewisse Mengen des mit ihm isomorphen Spinells  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  aufgenommen hat. Der Effekt würde im Grunde derselbe sein, doch ist nach Ansicht des Verfassers der Deutung des  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehaltes als eines Stabilisators der Vorzug zu geben, auch schon im Hinblick auf die ähnlichen Verhältnisse beim  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Außerdem läßt sich auf diese Weise zugleich auch die Tatsache der außerordentlich festen Bindung der restlichen Spuren Wasser im  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zwanglos erklären.

Ob  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , was durchaus naheliegt, miteinander Mischkristalle geben, läßt sich experimentell kaum entscheiden, da sämt-

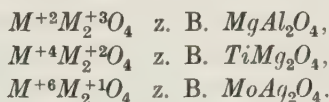


liche physikalischen Eigenschaften nahezu übereinstimmen. Man wäre daher bei der Synthese kaum in der Lage, festzustellen, ob homogene Mischkristalle oder ein heterogenes Gemenge beider freien Komponenten vorliegt. Nur wenn man größere klare Kristalle züchten könnte, wäre eine Entscheidung dieser Frage vielleicht möglich.

Das binäre System  $Li_2O - Al_2O_3$  ist als Teilsystem des ternären Systems  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ , in dem die Minerale der Spodumen- und der Eukryptitgruppe auftreten, auch von mineralogischer Bedeutung. Das Zustandsdiagramm des Systems  $Li_2O - Al_2O_3$  ist bisher, z. T. wegen der Flüchtigkeit des  $Li_2O$  bei hohen Temperaturen, und weil das sich bildende  $Li_2O_2$  Platin stark angreift, nur unvollständig bekannt<sup>1)</sup>. Das Zustandsdiagramm  $Li_2O - Al_2O_3$  ist auf Grund der hier mitgeteilten Ergebnisse insofern zu ergänzen, als neben dem schon bekannten Monoaluminat  $Li_2O \cdot Al_2O_3$  ( $T_f > 1625^\circ C$ ) noch die spinellartige Verbindung  $Li_2O \cdot 5 Al_2O_3$  ( $T_f > 1600^\circ$ ) auftritt und das  $Al_2O_3$  durch Aufnahme von  $Li_2O$  als ebenfalls spinellartig gebautes  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  kristallisiert. Möglicherweise besteht außerdem zwischen  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  und  $Li_2O \cdot 5 Al_2O_3$  eine Reihe von Mischkristallen, doch läßt sich hierüber noch keine Entscheidung fällen.

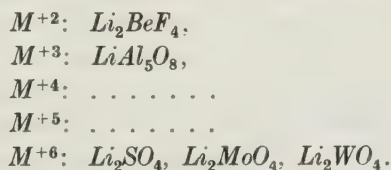
## VII. Versuche zur Synthese oxydischer Spinelle mit Lithium und einem vier- oder fünfwertigen Metall.

Die bisher bekannten oxydischen Spinelle gehörten alle zu folgendem Formeltypus:



Zu obigen Spinellverbindungen gesellt sich nunmehr auch der  $Li\text{-}Al$ -Spinell  $LiAl_5O_8$  hinzu. Formelmäßig gehört er einem neuen Typus von Spinellen an.

Speziell vom Lithium kennt man bisher folgende Spinellverbindungen (geordnet nach der Wertigkeit des zweiten Metalles):



1) Vgl. H. E. Boeke, W. Eitel, Grundl. d. phys.-chem. Petrographie, 2. Aufl., S. 203.

Während von  $LiAl_5O_8$  nur die Spinellmodifikation beobachtet werden konnte, entstehen die Spinellstrukturen der übrigen hier aufgezählten oxydischen  $Li$ -Verbindungen nach V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern (28, S. 107) erst durch Umwandlung aus der Phenakitstruktur bei Temperaturerhöhung.

Wie aus obiger Zusammenstellung zu ersehen ist, kennen wir z. Z.  $Li$ -Spinelle mit zwei-, drei- und sechswertigen Metallen.  $Li$ -Spinelle mit vier- und mit fünfwertigen Metallen sind noch unbekannt und konnten auch vom Verfasser nicht erhalten werden. Sie müßten, damit das in den Spinellen vorhandene Verhältnis der Anzahl Metall- und Sauerstoffionen 3 : 4 (wir wollen uns hier auf die oxydischen Spinelle beschränken) erhalten bleibt, folgende Zusammensetzung haben:



Im Zustandsdiagramm  $Li_2O - SiO_2$  ist eine Verbindung  $Li_4Si_5O_{12}$  nicht gefunden worden<sup>1)</sup>. Hier dürfte wohl auch der äußerst kleine Radius des  $Si$ -Ions hinderlich sein. Im Schmelzdiagramm  $Li_2O - TiO_2$ , das vom Verfasser zu diesem Zweck untersucht wurde, fehlt ebenfalls in den reinen Mischungen die Verbindung  $Li_4Ti_5O_{12}$ . Es wurde nur die binäre Verbindung  $Li_2TiO_3$  gefunden, über deren Steinsalzstruktur an anderer Stelle bereits kurz berichtet wurde (31) und die demnächst Gegenstand einer ausführlicheren Mitteilung sein wird.

Daß eine spinellartige Verbindung  $Li_4Ti_5O_{12}$  in reinem Zustand nicht existenzfähig ist, kann verschiedene Ursachen haben. Damit ein Spinellgitter entstehen kann, müssen, wie V. M. Goldschmidt und Mitarbeiter gezeigt haben (19, 28), die Ionenradien und Polarisationsseigenschaften der am Aufbau der Verbindung teilnehmenden Elemente aufeinander richtig abgestimmt sein. In einer Verbindung vom Typus  $Li_4Ti_5O_{12}$  kann ferner eine für den Spinellbau ungünstige Valenzverteilung vorliegen, und schließlich sind hier vielleicht ähnliche Gründe wie beim reinen  $\gamma$ - $Al_2O_3$  dem Zustandekommen eines Spinellgitters hinderlich.

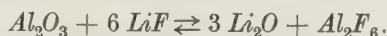
In einer Spinell-Elementarzelle mit 32 Sauerstoffatomen müßten  $13\frac{1}{2}$  Atome  $Ti^{+4}$  und  $10\frac{2}{3}$  Atome  $Li^{+1}$  enthalten sein; in einer Elementarzelle mit 256 Sauerstoffatomen entsprechend  $116\frac{2}{3}$   $Ti$ -Atome und  $85\frac{1}{2}$   $Li$ -Atome. Ersetzt man  $\frac{1}{3} Ti + \frac{2}{3} Li$  durch 1  $Mg$  bzw. im zweiten Fall  $\frac{2}{3} Ti + \frac{1}{3} Li$  durch  $MgLi$ , so wäre vielleicht ähnlich wie bei der  $\gamma$ -Tonerde eine Stabilisierung zu erreichen. Praktisch könnte man einen Zusatz von  $MgO$  auch als Stabilisierung mit Hilfe der ebenfalls spinellartig kristallisierenden Verbindung  $TiMg_2O_4$  auffassen.

1) Vgl. H. E. Boeke, W. Eitel, l. c. S. 198.

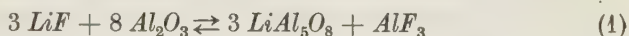
Aus ähnlichen Gründen hatten möglicherweise auch die Versuche des Verfassers zur Synthese von *Li*-Spinellen mit einem fünfwertigen Metall bisher keinen Erfolg.

### VIII. Die mineralisatorische Wirkungsweise von Fluoriden, erläutert an Hand der Synthese des Spinells $LiAl_5O_8$ .

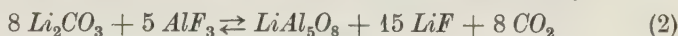
Die Bildung der Verbindung  $LiAl_5O_8$  in Schmelzen der Mischungen von  $LiF$  und  $Al_2O_3$  vollzieht sich, wie nachgewiesen werden konnte, auf Grund des reziproken Gleichgewichtes:



Der Synthese des *Li-Al*-Spinells aus  $LiF$  —  $Al_2O_3$ -Gemischen liegt demnach die Reaktion:



zugrunde. Man kann aber, wie ein Versuch bestätigte, ebenso von einer geeigneten Mischung von  $Li_2O$  bzw.  $Li_2CO_3$  und  $AlF_3$  ausgehen, wobei sich die Bildung des *Li-Al*-Spinells durch die Reaktionsgleichung:



erklären läßt.

Die Komponenten  $Al_2O_3$ ,  $LiF$ ,  $AlF_3$ ,  $Li_2O$  bilden miteinander folgende Verbindungen:

im binären System  $Li_2O$ — $Al_2O_3$ :  $Li_2O \cdot Al_2O_3$  und  $Li_2O \cdot 5 Al_2O_3$ ;

im binären System  $LiF$ — $AlF_3$ :  $Li_3AlF_6$  (Lithiumkryolith).

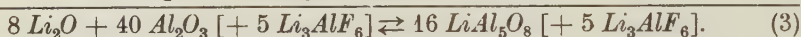
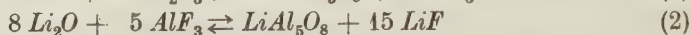
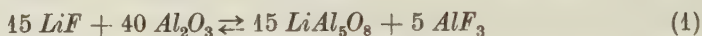
Um bei der Synthese des Spinells  $LiAl_5O_8$  aus Gemischen von  $Li_2O + AlF_3$  nicht in das Kristallisationsgebiet des Monoaluminats zu geraten, muß hierbei aus diesen sekundären Gründen mit einem Überschuß von  $AlF_3$  gearbeitet werden.

Wie schon bei den einzelnen Synthesen des *Li-Al*-Spinells erwähnt wurde, vollzieht sich die Bildung von  $LiAl_5O_8$  in den Mischungen von  $Al_2O_3$  mit  $LiF$  bzw. von  $AlF_3$  mit  $Li_2O$  sehr schnell. Zugleich ist hier das Gleichgewicht anscheinend fast ganz nach der Seite von  $LiAl_5O_8$  verschoben. Die Bildung des *Li*-Spinells aus reinoxydischen Mischungen von  $Li_2O$  mit bzw.  $Li_2CO_3$  mit  $Al_2O_3$  verläuft dagegen, wie im I. Abschnitt gezeigt wurde, nur sehr träge und unvollständig, etwas besser durch Einwirkung von  $Al_2O_3$  auf das Monoaluminat  $Li_2O \cdot Al_2O_3$  bei längerem Erhitzen auf etwa  $1200^\circ$ .

Wir haben hier also ein weiteres schönes Beispiel für die so oft beobachtete mineralisatorische Wirkung von Fluoriden.

Die durch die Synthesen erwiesene Tatsache, daß die Komponenten  $LiF$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Li_2O$  und  $AlF_3$  in Schmelzen ein reziprokes Gleichgewicht liefern, gibt uns die Möglichkeit, in unserem Fall die Ursache der mineralisatorischen Wirkung der Fluoride aufzuklären.

Die Synthesen mit  $LiF + Al_2O_3$  bzw. mit  $Li_2O + AlF_3$  entsprechend beiden obigen Gleichungen (1 und 2) lassen sich zu einem gemeinsamen Prozeß vereinigen (Gleichung 1 ist hier aus Zweckmäßigkeitsgründen mit 5 multipliziert):



Aus den oben erwähnten sekundären Gründen wird man bei Gleichung (2) und (3) allerdings einen Überschuß von  $AlF_3$  verwenden. Hierdurch ändert sich jedoch nichts Prinzipielles an diesen Betrachtungen.

Aus der Zusammenfassung der beiden Reaktionen (1 und 2) zu Gleichung (3) ersieht man, wie auch das Experiment bestätigt, daß die sonst träge sich zu  $LiAl_5O_8$  verbindenden Oxyde  $Li_2O$  bzw.  $Li_2CO_3$  und  $Al_2O_3$  diese Reaktion schnell und vollständig erfolgen lassen, wenn man zur Oxydmischung Lithiumkryolith bzw.  $LiF$  und  $AlF_3$  hinzufügt. Auf Grund der Endgleichung (3) scheint der Kryolith rein katalytisch zu wirken, ohne sich an der Umsetzung selbst chemisch zu beteiligen. Aus den Reaktionen (1) und (2), die man, wie oben gezeigt wurde, auch für sich getrennt verlaufen lassen kann, folgt jedoch, daß sich der Kryolith in Wirklichkeit durchaus auch chemisch am Vorgang der Spinellbildung beteiligt.

Im Fall der Gleichung (1) entsteht bei der Einwirkung von  $LiF$  auf  $Al_2O_3$  intermediär etwas  $Li_2O$  neben  $AlF_3$ . Dieses freie  $Li_2O$  verbindet sich in der Schmelze in statu nascendi sehr schnell mit dem anwesenden  $Al_2O_3$  zu  $LiAl_5O_8$ . Im Fall der Gleichung (2) reagiert umgekehrt das intermediär entstehende  $Al_2O_3$  in statu nascendi mit dem vorhandenen  $Li_2O$  bzw.  $Li_2CO_3$  zu Spinell.

Im Fall der Gleichung (3) können sowohl  $Li_2O$  als auch  $Al_2O_3$  gleichzeitig in statu nascendi aufeinander einwirken.

Hiermit dürfte die starke mineralisatorische Wirkung von  $LiF$  bzw. Kryolith bei der Synthese des  $Li$ -Spinells zwanglos aufgeklärt sein.

Der Schluß ist wohl berechtigt, daß bei der Bildung von Alumosilikaten, Silikaten und auch anderen oxydischen Verbindungen ganz allgemein Fluoride und Flußsäure dadurch so stark mineralisatorisch wirken, daß sie interme-



diär Oxyde von Alkalien und Erdalkalien bzw.  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  entstehen lassen, die in statu nascendi besonders reaktionsfähig sind.

Die Synthese des *Li-Al*-Spinells liefert ein besonders schönes Beispiel der Wirkungsweise eines Mineralisators in Schmelzen, weil hier die beiden zugrundeliegenden chemischen Teilvorgänge bequem getrennt studiert werden können.

### Zusammenfassung.

Es wird die Synthese der spinellartigen Verbindung  $LiAl_5O_8$ , besonders aus fluoridhaltigen Schmelzen, beschrieben.

Der Spinell  $LiAl_5O_8$  läßt sich vom Spinell  $Mg_2Al_4O_8$  durch Ersatz von 2 *Mg* durch *LiAl* ableiten. Sämtliche Eigenschaften beider Spinelle sind untereinander sehr ähnlich. Die Gitterkonstante des *Li-Al*-Spinells beträgt 7,903 Å (bzw. 15,806 Å). Die beiden Spinelle geben miteinander Mischkristalle.

Aus Lithiumphosphatschmelzen wurde gut kristallines  $\gamma$ - $Al_2O_3$  hergestellt (mit 0,4 Gew.-%  $Li_2O$ ). Die physikalischen Konstanten dieses  $\gamma$ - $Al_2O_3$  stimmen mit denen des *Li-Al*-Spinells praktisch überein. Die Gitterkonstante dieser kristallinen  $\gamma$ -Tonerde wurde zu  $a_0 = 7,895$  Å ermittelt (bzw.  $a_0 = 15,790$  Å). Der spinellartige Bau von  $\gamma$ -Tonerde wird bestätigt und näher diskutiert.  $LiAl_5O_8$  und besonders  $\gamma$ - $Al_2O_3$  können auf Grund der bisherigen Pulveraufnahmen nur dann als flächenzentrierte Gitter gedeutet werden, wenn man ihre Gitterkonstante gegenüber der bisher dem *Mg-Al*-Spinell zu erteilten verdoppelt. Eine genauere Strukturuntersuchung dieser beiden Verbindungen, die sich auch auf den *Mg*-Spinell erstrecken soll, ist im Gange.

Ein geringer  $Li_2O$ - oder  $H_2O$ -Gehalt stabilisiert das Gitter des  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , das im völlig reinen Zustand kaum stabil sein dürfte. Es wird der Vergleich mit  $\beta$ - $Al_2O_3$  gezogen. Für die stabilisierende Wirkung von  $Li_2O$  und kleinen Spuren Wasser wird eine gittermäßige Erklärung gegeben.

Auf Grund der Strukturdeutung von  $\gamma$ - $Al_2O_3$  werden auch neue Vorschläge für die Deutung der Struktur des ferromagnetischen  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  gemacht.

Anwesenheit von Fluoriden wirkt stark mineralisatorisch auf die Bildung des Spinells  $LiAl_5O_8$  aus den Oxyden. An Hand von experimentellen Beobachtungen wird eine allgemeine Deutung für die Wirkungsweise von Fluoriden als Mineralisatoren bei Synthesen von Oxyden, Silikaten und Alumosilikaten gegeben.

Herrn Professor Dr. E. Schiebold und Herrn Dr. H. Hentschel danke ich für freundliche Beratung im röntgenographischen Teil der Arbeit. Ebenso danke ich den Damen Fräulein L. Rockstroh und Fräulein L. Stoya für die ausgezeichneten Röntgenaufnahmen. Für die Überlassung von Clericischer Lösung bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet.

### Literaturverzeichnis.

1. Kordes, E., Fortschr. Mineral. 17, I. Teil (1932) 432.
2. Parravano, N., und Montoro, N., Accad. dei Lincei (6) 7 (1928) 885.
3. Biltz, W., Lemke, A., und Meisel, K., Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930) 373.
4. Goldschmidt, V. M., Barth, T., und Lunde, G., Geochem. Verteil.-Gesetze, 5 (1925) 24—26.
5. Ulrich, F., Norsk geol. Tidsskr. 8 (1926) 122.
6. Hansen, W. C., und Brownmiller, L. T., Amer. J. Sci. (5) 15 (1928) 229.
7. Hyslop, J. F., und Rooksby, H. P., Trans. ceram. Soc. 27 (1928) 299.
8. Rooksby, H. P., Trans. ceram. Soc. 28 (1928/29) 403.
9. Barlett, H. B., J. Amer. ceram. Soc. 15 (1932) 361.
10. Goldshtajn, D., und Dilaktersky, N., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1932 229.
11. Bragg, W. H., Phil. Mag. 30 (1915) 305; Nature 1915 561.
12. Nishikawa, Proc. Tokyo Mathem.-Phys. Soc. (2) 8 (1915) 199.
13. Wyckoff, R., P. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 1994.
14. Holgersson, S., Lunds Univ. Årsskrift, N. F. (2) 23, No. 9.
15. Holgersson, S., und Karlsson, A., Z. anorg. allg. Chem. 183 (1929) 384.
16. Barth, T., und Posnjak, E., J. Wash. Acad. Sci. 21 (1931) 255.
17. Barth, T., und Posnjak, E., Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 325; hier weitere umfangreiche Literaturangaben.
18. Machatschki, F., Z. Kristallogr. 80 (1931) 416.
19. Goldschmidt, V. M., Fortschr. Mineral. 15, II. Teil.
20. Rinne, F., Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 58 Bl. Bd. (1928) 43.
21. Beljankin, D., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1933 300.
22. Baudisch, O., und Welo, L., Naturwiss. 13 (1925) 749; Philos. Mag. (1925) 399.
23. Thewlis, J., Philos. Mag. 12 (1931) 1089.
24. Brill, R., Z. Kristallogr. (A) 83 (1932) 323.
25. Klever, E., Trans. ceram. Soc. 29 (1930) 155.
27. Hauptmann, H., und Novák, J., Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 365.
28. Goldschmidt, V. M., Geochem. Verteil.-Gesetze, VII.
29. Rankin, G. A., und Merwin, H. H., Z. anorg. allg. Chem. 96 (1916) 295.
30. Bragg, W. L., Gottfried, C., und West, J., Z. Kristallogr. 77 (1930) 255.
31. Kordes, E., Fortschr. Miner. 18, I. Teil (1933) 27.
32. Ketelaar, J. A. A., Z. Kristallogr. 80 (1931) 190.

Mineralogisches Institut der Universität Leipzig, den 4. Mai 1935.

Eingegangen den 8. Juni 1935.

## Zusatz bei der Korrektur.

Während der Drucklegung erschien eine Arbeit von G. Hägg und G. Söderholm über »Die Kristallstrukturen von  $Mg$ - $Al$ -Spinellen mit  $Al_2O_3$ -Überschuß und von  $\gamma$ - $Al_2O_3$ «<sup>1)</sup> und eine weitere Arbeit von G. Hägg über »Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxys,  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ «<sup>2)</sup>. Die Strukturdeutungen, die hier gegeben werden, decken sich vollkommen mit den vom Verfasser für  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und für die Mischkristalle von Spinell mit überschüssigem  $Al_2O_3$  vorgeschlagenen Strukturen mit einzelnen unbesetzt bleibenden Metallpositionen sowie mit den ebenfalls unabhängig und gleichzeitig erzielten Ergebnissen von E. J. W. Verwey (vgl. den Zusatz am Anfang dieser Arbeit).

Sämtliche von G. Hägg und G. Söderholm erhaltenen Gitterkonstanten im System Spinell- $\gamma$ - $Al_2O_3$  sind im Mittel um etwa 0,3% niedriger als vom Verfasser gefunden. Die in Fig. 2 der Arbeit von G. Hägg und G. Söderholm auftretende merkliche Differenz zwischen den im System Spinell- $\gamma$ - $Al_2O_3$  gefundenen und röntgenographisch berechneten Dichten fällt weg, wenn man für die Berechnung der Dichten die in dieser Arbeit vom Verfasser angegebenen Gitterkonstanten benutzt. Es ist daher anzunehmen, daß die vom Verfasser gefundenen Gitterkonstanten den wahren Werten näher kommen als die durchweg etwas niedrigeren Zahlen der genannten Autoren.

Die in der Arbeit von G. Hägg bei  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  ebenfalls auftretende nennenswerte Differenz zwischen den röntgenographisch berechneten und gefundenen Dichten ist möglicherweise z. T. auch durch etwas zu niedrig ermittelte Gitterkonstanten hervorgerufen.

Die von G. Hägg und G. Söderholm gefundene relativ große Mischungslücke zwischen  $Mg$ -Spinell und  $\gamma$ - $Al_2O_3$  ist fraglos erst bei der nachträglichen Temperung (bei  $1000^\circ$ ) der aus dem Schmelzfluß hergestellten Präparate in Erscheinung getreten.

Stellt man die von G. Hägg und G. Söderholm gefundenen Gitterkonstanten der homogenen Mischkristalle von  $Mg$ -Spinell mit überschüssiger Tonerde in der hier in Fig. 2 (mit für diesen Zweck richtigen Molenbrüchen) wiedergegebenen Weise dar, so liegen die Gitterkonstanten genau auf einer Geraden, deren Extrapolation für reines  $\gamma$ - $Al_2O_3$   $a_0 = 7,865$  Å ergibt, während die genannten Autoren an bei  $1000^\circ$  getempertem Aluminiumhydroxyd  $a_0 = 7,843$  Å und Verfasser an kristallinen  $\gamma$ - $Al_2O_3$   $a_0 = 7,895$  Å ermittelten. Die Differenz zwischen letzterer Zahl und

1) Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 88.

2) Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95.

$a_0 = 7,865 \text{ \AA}$  entspricht der oben erwähnten nahezu gleichbleibenden Abweichung von etwa 0,3%. Die von G. Hägg und G. Söderholm für  $\gamma$ -Tonerde gefundene Gitterkonstante von  $a_0 = 7,843 \text{ \AA}$  liegt dagegen merklich tiefer als sich bei der graphischen Extrapolation der von ihnen gemessenen Gitterkonstanten der Mischkristalle für reines  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ergibt und paßt auch weniger gut zu der vom Verfasser und von anderer Seite gemessenen Dichte dieser Tonerdemodifikation. Möglicherweise ist die Ursache für die etwas niedriger gefundene Gitterkonstante von reinem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in der Herstellungsmethode des Präparats durch Tempern von Aluminiumhydroxyd zu sehen, während die Mischkristalle aus dem Schmelzfluß erhalten wurden.

---



# Contribution à l'étude du réseau de la julienite $[Na_2Co(CSN)_4 \cdot 8H_2O]$ .

Par

A. Schoep et V. Billiet (Gand).

## Propriétés générales de la Julienite.

La Julienite est un minéral que l'on n'a trouvé jusqu'ici qu'en un seul endroit du Katanga (Congo belge), notamment à Chamibumba, endroit situé à environ 10 km. au sud de Kambove. L'un de nous (A. Schoep)<sup>1)</sup>, qui a étudié ce minéral, en a donné la description suivante : cristaux aciculaires de couleur bleue, ressemblant à la connellite et à la buttgenbachite ; la couleur se rapproche le plus du bleu 58 p. c. de l'échelle d'Ostwald ; la couleur de la poudre du minéral est voisine du bleu 67 p. c. de la même échelle. La julienite est très soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans certaines essences etc.

Dans l'eau, la solution diluée est rose ; elle devient violette et enfin bleue à mesure que la concentration augmente.

Les solutions alcooliques donnent invariablement des cristaux d'habitus aciculaire dont la longueur peut atteindre plusieurs centimètres.

Les cristaux sont translucides sous une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre.

Ils sont optiquement positifs.

Les indices de réfractions déterminés par immersion dans un mélange de toluol et d'iodure de méthylène sont

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 1,645 \\ \omega &= 1,556.\end{aligned}$$

V. Cuvelier et A. De Sweemer<sup>2)</sup> ont étudié la composition chimique de la julienite. Ils ont pu établir que ce minéral est chimiquement identique au produit synthétique :



Ce sel, qui fut obtenu pour la première fois par Arthur Rosenheim

1) Natuurwetensch. Tijdschrift. 1928, Nr. 2, p. 58, idem 1931, Nr. 3—5, p. 87.

2) Comité spécial du Katanga. Annales du service des Mines. 3 (1932) 67.

et Robert Cohn<sup>1)</sup>, n'a pas encore été étudié au point de vue cristallographique.

Il a, comme V. Cuvelier l'a montré, les mêmes indices de réfraction que la julienite et en possède certaines propriétés physiques, (couleur, solubilité dans l'eau et dans les dissolvants organiques).

La julienite paraît bien être un produit de décomposition de certains minéraux de cobalt secondaires tels que la stainerite; elle fut en effet découverte près de la surface du sol, imprégnant des schistes talqueux à stainerite.

Malgré de nombreux essais il ne fut possible d'obtenir du minéral qu'un seul cristal vraiment susceptible d'être mesuré au goniomètre.

Il fut obtenu par cristallisation très lente (deux mois) d'une solution aqueuse.

Malgré la médiocrité de la valeur des mesures goniométriques on pouvait conclure que la julienite appartenait probablement au système tétragonal ou, de toute façon, au système rhombique.

D'autre part, puisque dans toutes les orientations des cristaux on trouvait toujours un des deux indices de réfraction égal à 1,556, on pouvait admettre que la julienite fût quadratique.

Dans cette hypothèse, on aurait déduit des mesures au goniomètre un rapport des axes:

$$c/a = 1,2059.$$

#### Nouvelles recherches:

En étudiant la julienite par la méthode des rayons X, nous nous sommes d'abord proposés de vérifier son identité avec le produit synthétique:  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons d'abord appliqué la méthode des poudres (P. Debye et P. Scherrer).

Les spectrogrammes de poudre du minéral et du produit synthétique sont identiques à tous les points de vue.

Dans le tableau suivant on trouvera les résultats des mesures de ces spectrogrammes.

Nous avons pu faire également des diagrammes de cristal tournant autour de l'axe  $c$  des deux corps à étudier. Dans les deux cas nous avons obtenu des diagrammes identiques.

Nous en avons déduit la valeur de l'axe  $c$ , que nous avons trouvé égale à

$$c = 5,56 \text{ \AA}.$$

---

1) Z. anorg. allg. Chem. **27** (1901) 289.

Tableau des résultats des mesures des spectrogrammes de la julienite.

Numéro de l'image	Intensité observée	$\sin^2 \theta$ observé et corrigé	$\sin^2 \theta$ calculé	Indices { <i>hkl</i> }
1	m. i.	0.014	0.014	110
2	m. i.	0.028	0.028	200
3	f.	0.034	0.033	111
4	m. i.	0.036	0.035	120
5	i.	0.047	0.047	201
6	i.	0.057	0.056	220
7	t. f.	0.063	0.063	300
8	m. i.	0.072	0.070	310
9	f.	0.078	0.076	002
10	t. f.	0.090	0.091	230
11	f.	0.103	0.104	202
12	m. i.	0.112	0.112	400
13	t. f.	0.121	0.119	140
14	m. i.	0.126	0.126	330
15	f.	0.158	0.159	421
16	m. i.	0.187	0.188	042
17	m. i.	0.201	0.203	{ 250 332
18	f.	0.237	0.238	530
19	f.	0.256	0.259	610
20	f.	0.271	0.271	601
21	i.	0.314	0.315	{ 360 532
22	i.	0.399	0.395	{ 443 234
23	f.	0.437	0.440	642
24	t. f.	0.459	0.458	453
25	t. f.	0.561	0.560	840
26	t. i.	0.676	0.675	663
27	t. t. f.	0.684	0.684	006
28	t. i.	0.728	0.728	1020
29	f.	0.729	0.727	605
30	f.	0.912	0.910	{ 9.7.0 11.3.0

t. i. = très intense; i. = intense; m. i. = d'intensité moyenne; f. = faible; t. f. = très faible; t. t. f. = très très faible. Rayon de la chambre: 38,2 mm. V. = 45.000 volts, I = 30 milliampères. Durée d'exposition: 3 heures. Anticathode de cuivre.

## Valeurs absolues des paramètres perpendiculaires à l'axe $c$ .

### 1. Julienite naturelle:

Les dimensions du cristal de julienite normalement à la direction  $c$  étaient malheureusement trop réduites pour faire des diagrammes de cristal tournant autour des axes de la maille perpendiculaires à l'axe  $c$ .

On pouvait cependant essayer de déduire des valeurs observées de  $\sin^2 \theta$ , du tableau ci-dessus, la fonction quadratique de la julienite par application de la méthode de Runge<sup>1)</sup>.

Cette fonction quadratique est de la forme

$$\sin^2 \theta = h^2 L^2 + k^2 M^2 + l^2 N^2 \quad (a)$$

dans les cas des cristaux rhombiques.

En remplaçant dans:  $N^2 = \lambda^2 / 4c^2$ ,  $\lambda$  par la longueur d'onde de la radiation  $K_\alpha$  du cuivre et  $c$  par sa valeur 5,56 Å, on obtient  $N^2 = 0,019$ . En portant cette valeur de  $N^2$  dans (a), on trouve que toutes les valeurs mesurées de  $\sin^2 \theta$  du spectrogramme de poudre peuvent s'exprimer par la formule:

$$\sin^2 \theta = L^2(h^2 + k^2) + 0,019 l^2.$$

Dans laquelle  $L^2 = \lambda^2 / 4a^2 = 0,007$ .

D'où l'on déduit:  $a = 9,22 \text{ Å}$ .

Nous voyons donc que la recherche de la fonction quadratique de la julienite par la méthode de Runge nous révèle une symétrie tétragonale.

### 2. Produit synthétique $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Après de longs efforts nous avons obtenu quelques cristaux de  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , dont les dimensions normales à l'allongement étaient de l'ordre du millimètre.

Ces cristaux nous ont permis de mesurer directement les paramètres absolus perpendiculaires à l'axe  $c$  par la méthode du cristal tournant.

Nous avons obtenu pour les deux directions  $OX$  et  $OY$  la même valeur de l'axe:

$$a = 9,22 \text{ Å}.$$

Cette valeur est identique à celle que nous avons trouvée pour l'axe  $a$  de la julienite naturelle.

De ce qui précède nous pouvons conclure:

1°) la julienite a non seulement les mêmes propriétés chimiques mais également les mêmes propriétés cristallographiques que le produit synthétique:



1) Physik. Z. 18 (1917) 509.



2°) la julienite est tétragonale; les longueurs des axes de la maille-unité sont:

$$a = 9,22 \text{ \AA} , \quad c = 5,56 \text{ \AA} .$$

Le rapport des axes est alors:

$$c/a = 0,6030$$

ce qui est la valeur déduite autrefois des mesures goniométriques dans laquelle on a doublé l'axe  $a$ . Le véritable rapport des axes est donc inférieur à l'unité, la maille étant un prisme quadratique très aplati.

Ceci est d'ailleurs en concordance avec les propriétés physiques de la julienite, puisque:

- 1°) la julienite a un habitus aciculaire,
- 2°) elle a un clivage facile parallèle à l'axe  $c$ ,
- 3°) elle est fortement biréfringente et optiquement positive.

### Densité.

Nous avons déterminé la densité de  $Na_2Co(SCN)_4 \cdot 8H_2O$  par la méthode du pycnomètre en choisissant comme liquide étalon  $CS_2$  dans lequel le composé est insoluble.

Nous avons trouvé:  $d = 1,648$ .

Le nombre de molécules de  $Na_2Co(SCN)_4 \cdot 8H_2O$  contenues dans la maille-unité se détermine à partir de la formule classique:

$$N = (V \times d) / (M \times 1,64) .$$

Nous obtenons ainsi  $N = 0,94$  c'est-à-dire 1 et la densité calculée est alors  $d = 1,683$ .

### Propriétés optiques.

Ce travail était terminé lorsque reprenant nos recherches sur les propriétés optiques de la julienite nous avons réussi à obtenir des cristaux au travers desquels une figure d'axe est parfaitement visible; il s'agit en l'espèce de la croix d'axe des cristaux uniaxes.

Ceci est venu confirmer les conclusions tirées de l'étude par les rayons X.

Il peut être intéressant de dire ici comment nous avons obtenu ces cristaux.

Une goutte de solution est déposée sur un porte-objet; on l'étend sur celui-ci en une couche aussi mince que possible en se servant soit d'une lame de rasoir ou du bord d'un couvre-objet.

La couleur de la solution doit être bleue, c. à. d. que celle-ci doit être relativement concentrée. Dans ces conditions la cristallisation se produit instantanément et l'on obtient quelques cristaux tabulaires aux contours quadratiques, parfois des pyramides tétraogonales, répartis entre les cristaux aciculaires qui forment la grande masse (fig. 1).

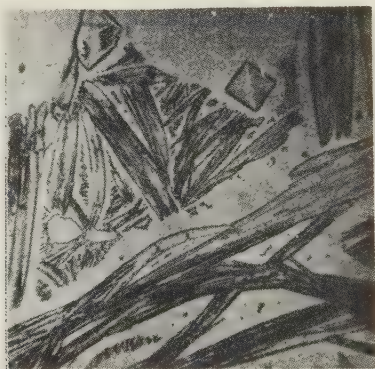


Fig. 1.

#### Résumé.

Les propriétés et le réseau des cristaux de Julienite et du produit synthétique  $Na_2Co(CSN)_4 \cdot 8H_2O$  sont identiques; ils appartiennent au système tétraogonal; les longueurs de la maille-unité sont

$$a = 9,22 \text{ \AA} \text{ et } c = 5,56 \text{ \AA}.$$

Laboratorium voor Kristalkunde der Universiteit te Gent.

Recu le 14 mai 1935.

# Experiments on Piezoelectricity.

By

Gilbert Greenwood in Rangoon.

(With one figure.)

The discovery in 1925 by E. Giebe and A. Scheibe<sup>1)</sup> of a method, based on the use of an oscillating electric circuit, for the detection of the piezoelectric behaviour of crystals has been followed by a series of papers dealing with the subject. The earlier papers are concerned chiefly with the perfecting of the method and the later ones with the collecting of data of crystallographic interest. Another aspect of the problem and one of some considerable importance now seems to arise. It is well known that the pyroelectric classes of crystals are also the piezoelectric classes, though the converse is not true. Picric acid is one of the classical examples of a pyroelectric crystal, but when this substance was tested for piezoelectric properties, by G. Greenwood and D. Tomboulia<sup>2)</sup> no trace of piezoelectricity could be found; this result was later confirmed by A. Hettich and H. Steinmetz<sup>3)</sup>. This absence of piezoelectricity, if correct, must be of far-reaching and fundamental importance to the whole theory of pyro- and piezoelectricity. The ever-present difficulty of the interpretation of a negative result must, however, not be overlooked. It is possible, and considering the very satisfactory nature of the theory of pyro- and piezoelectricity, indeed likely, that the piezoelectric effect in picric acid does exist, but that it is so slight as to have remained undetected by the apparatus used up to the present. Further, a search of the literature shows that there are several such cases, where the existence of pyroelectricity has been reported without the corresponding piezoelectric effect having been found. Sodium citrate crystals provide a good instance of this. Pyroelectricity has also been reported in potassium dichromate, topaz and wulfenite, although here the results are not so satisfactory and the supporting evidence from other crystallographic aspects is contradictory. The main object of the present work, therefore, was to construct a still more sensitive apparatus for the detection of piezoelectricity and to reinvestigate these and other materials.

---

1) *Z. Physik* **33** (1925) 760. — 2) *Z. Kristallogr.* **81** (1932) 30. — 3) *Z. Physik* **76** (1932) 688.

The question of piezoelectricity in an electrically conducting crystal is also of some interest. In the previous paper<sup>1)</sup> it was believed that a method of investigation of such crystals had been devised, by insulating the powdered crystal from the condenser plates. In a personal letter, A. Hettich and H. Steinmetz stated that they were unable to reproduce the effect and suggested that the result obtained with chalcopyrite crystals might be due to grains of a strongly piezoelectric material e. g. zinc sulphide, being embedded in the chalcopyrite. A further consideration of the theoretical principles underlying the method makes it difficult to see how the effect could be obtained with an electrically conducting crystal. Another test using the insulated condenser plates and a new sample of chalcopyrite was made and a negative result was obtained; the explanation proposed by A. Hettich and H. Steinmetz is probably, therefore, the correct one.

### Experimental Apparatus and Procedure.

The apparatus used was essentially that which had been used in previous investigations. The oscillator-detector unit was unchanged, but the recent development of valve manufacture has made it possible easily to obtain more suitable amplifiers. A series of amplifiers were built and tested; triodes, tetrodes and pentodes coupled by the various

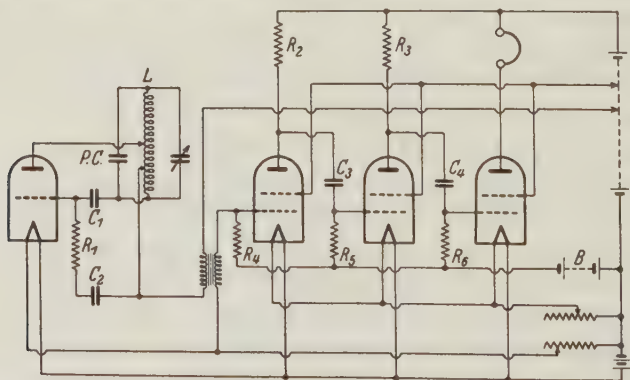


Fig. 1. L Coil 60 turns diam. 7.5 cm.  
having 1<sup>st</sup> tap at 20<sup>th</sup> turn  
and 2<sup>nd</sup> tap at 30<sup>th</sup> turn.  
P. C. piezoelectric condenser.  
 $C_1$  0.0001  $\mu F$ .  
 $C_2$  0.005  $\mu F$ .

$C_3, C_4$  0.5  $\mu F$ .  
 $R_1$  2 Megaohms.  
 $R_2, R_3, R_5$  100,000 ohms.  
 $R_6$  1 Megaohm.  
 $R_4$  1.5 Megaohms.  
Grid bias  $B = 5v$ .

1) loc. cit.



standard methods were used. The most satisfactory amplifier was one which consisted of three screen grid valves (Phillips, "Miniwatt" A 442) connected by resistance-capacity coupling. The valve used in the oscillator-detector was a Phillips "Miniwatt" A 409, and this unit was connected to the amplifier by means of transformer coupling. The test employed by A. Hettich and H. Steinmetz — the use of weakly piezoelectric menthol crystals — was used. With the above arrangement the effect obtained from menthol crystals was quite loud, whilst the effect from a strongly piezoelectric material such as Rochelle Salt was not proportionately enhanced. This property makes the amplifier a very suitable one for the investigations to be carried out. The complete apparatus with the values of various condensers, resistances and coils is shown in Fig. 1.

### Discussion of Results.

Investigations were made with the following substances and the results described below were obtained. When a negative result was obtained, great care was taken to investigate the material throughout a wide range of particle size since it was noticed in several cases that although a very fine crystal powder did not give the effect, larger crystal particles obtained by the breaking up of a big crystal did so. This precaution was observed particularly in the case of picric acid, sodium citrate and potassium dichromate. The substances marked \* were found to show the piezoelectric effect.

Picric acid.  $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ . The bisphenoidal symmetry of this substance, crystallising in the orthorhombic system, has been observed in its face development by O. Lehmann<sup>1</sup>), L. Brugnatelli<sup>2</sup>), E. A. Wülfing<sup>3</sup>), and G. Fels<sup>4</sup>). Its pyroelectric properties were demonstrated by L. Brugnatelli, who employed Kundt's method. Investigations as to its piezoelectric properties have been made by G. Greenwood and D. Tombouliau<sup>5</sup>) and also by A. Hettich and H. Steinmetz<sup>6</sup>), who all failed to detect the effect. A similar negative result was now obtained in these new and more sensitive experiments.

Sodium citrate.  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$ . Crystals of this substance have been described by N. Skritsky<sup>7</sup>) as belonging to the bisphenoidal class of the orthorhombic system; in keeping with this symmetry he found appropriate etch figures and pyroelectric effects. A. Hettich

1) Z. Kristallogr. **6** (1862) 48. — 2) Z. Kristallogr. **24** (1895) 274. — 3) Z. Kristallogr. **25** (1896) 454. — 4) Z. Kristallogr. **32** (1900) 359. — 5) loc. cit. — 6) loc. cit. — 7) Z. Kristallogr. **36** (1902) 181.

and A. Schleede<sup>1)</sup> were unable to find any piezoelectric effect. A reinvestigation of these crystals confirmed their result, no piezoelectric effect being found.

Potassium dichromate.  $K_2Cr_2O_7$ . An early investigation by W. G. Hankel and H. Lindenberg<sup>2)</sup> indicated that potassium dichromate was pyroelectric; one would expect it therefore to be piezoelectric. S. B. Ellings and P. Terpstra<sup>3)</sup> and also W. Schneider<sup>4)</sup> found that this was not the case. A study of the symmetry of the crystals, made by P. L. Stedehouder and P. Terpstra<sup>5)</sup>, showed that the crystals belong to the triclinic holohedral class i. e. to one of the non-piezoelectric classes. A contrary result was obtained, however, by A. Schubnikov<sup>6)</sup>, who obtained etch figures indicating the triclinic asymmetric class. On the other hand these asymmetric etch figures were not obtained by A. Schoep<sup>7)</sup> who believes the crystals to be holohedral. Experiments with the new sensitive piezoelectric apparatus gave no result and are thus in favour of the view that potassium dichromate belongs to the triclinic holohedral class.

Topaz.  $Fe_2Al_2SiO_4$ . This mineral is generally described merely as orthorhombic. Many mineralogists believe that its hemihedral appearance is due to natural cleavage and etching, although etch figures showing full holohedral symmetry were obtained by H. Baumhauer<sup>8)</sup>. Using topaz crystals C. Friedel and J. Curie<sup>9)</sup> were able to obtain the pyroelectric effect, and C. Friedel, J. Curie and P. Curie<sup>10)</sup> obtained the piezoelectric effect. It is common knowledge that many topaz crystals show optical anomalies and K. Mack<sup>11)</sup> came to the conclusion that there was a connection between the occurrence of piezoelectricity in an apparently holohedral crystal and the existence of optical anomalies. Some clear transparent crystals from Mogok, Burma, were available for a test in the new apparatus; they gave a negative result.

Lithium fluoberyllate.  $Li_2BeF_4 \cdot H_2O$ . Recently N. N. Ray<sup>12)</sup> has prepared many salts which contain the fluoberyllate ion  $BeF_4''$  which seems to be very similar to the  $SO_4''$  ion. These salts often show

1) Z. Physik **50** (1928) 249. — 2) Abh. sächs. Ges. Wiss. **18** (1892) 361. — 3) Z. Kristallogr. **67** (1928) 279. — 4) Z. Physik **51** (1928) 263. — 5) Physica **10** (1930) 113. — 6) Z. Kristallogr. **76** (1934) 469. — 7) Natuur-wetsch. Tijd. Antwerp. **14** (1932) 86. — 8) Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (1876) 5. — 9) Bull. Soc. min. Belgique **2** (1879) 31; **8** (1885) 16. — 10) Bull. Soc. min. Belgique **3** (1880) 91; **8** (1885) 26. — 11) Ann. Physik **28** (1886) 153. — 12) Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931) 289; **205** (1932) 257.

indications of isomorphism — similarity of axial ratios, molecular volumes, etc. — with the corresponding sulphates. If lithium fluoberyllate is truly isomorphous with lithium sulphate, which has been shown by E. Giebe and A. Scheibe<sup>1)</sup> and W. Schneider<sup>2)</sup> to be piezoelectric, then it would be expected that lithium fluoberyllate also would be piezoelectric. When the test was made no piezoelectric effect was obtained, although the piezoelectricity of lithium sulphate was confirmed.

Zinc fluoberyllate.  $ZnBeF_4, 7H_2O$ . This fluoberyllate was compared with the corresponding sulphate. Again no piezoelectric effect was found for the fluoberyllate, but the existence of the effect previously described by E. Giebe and A. Scheibe<sup>3)</sup> for  $ZnSO_4, 7H_2O$  was confirmed.

Ethylene diamine sulphate.  $C_2H_4(NH_2)_2, H_2SO_4$ . Crystals of this material were studied by V. v. Lang<sup>4)</sup>, who found them to be optically active and to belong to the tetragonal trapezohedral class,  $D_4$ ; they should thus be piezoelectric. Tests failed to reveal any trace of piezoelectricity.

Wulfenite.  $PbMoO_4$ . The crystal form of this mineral is usually distinctly pyramidal and polar. N. S. Manross<sup>5)</sup> also observed this pyramidal form in artificially prepared crystals. H. Traube<sup>6)</sup> studied the crystals and found etch figures corresponding to tetragonal pyramidal symmetry; he also found the crystals to be pyroelectric. Working with crystals from Příbram, A. Johnsen<sup>7)</sup> found the naturally occurring striations on the crystal faces to agree with this pyramidal symmetry, but he was unable to obtain any pyroelectric effect. Recently, very careful work by A. P. Honess<sup>8)</sup> on etch figures has brought forward evidence that wulfenite crystals possess an equatorial plane of symmetry. A. Hettich and A. Schleede<sup>9)</sup>, S. B. Ellings and P. Terpstra<sup>10)</sup>, and W. Schneider<sup>11)</sup> all failed to find any trace of piezoelectricity. A similar negative result was found in the present experiments.

Silver nitrate.  $AgNO_3$ . An early goniometrical investigation by A. Scacchi<sup>12)</sup> resulted in the crystals being assigned to the bisphenoidal class of the orthorhombic system. This symmetry was confirmed by F. M. Jaeger<sup>13)</sup> in a study of etch figures. A further description of

1) loc. cit. — 2) loc. cit. — 3) loc. cit. — 4) S.-B. Akad. Wiss. Wien **65** (1872) (11), 30. — 5) Lieb. Ann. **81** (1852) 243. — 6) Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. (1895) 457. — 7) Zbl. Min., Geol., Paläont. (1908) 742. — 8) Nature, Origin and Interpretation of Etch figures on Crystals (New York) 1927, p. 92. — 9) loc. cit. — 10) loc. cit. — 11) loc. cit. — 12) Nuovo Cimento **1** (1855) 469. — 13) Z. Kristallogr. **37** (1903) 341.

bisphenoidal crystals of silver nitrate is given by P. v. Groth<sup>1</sup>). In spite of the evidence in favour of this symmetry A. Hettich and A. Schleede<sup>2</sup>) were unable to find any indication of piezoelectricity. A test with the present apparatus also gave a negative result.

Iodoform.  $CHI_3$ . Crystals of iodoform were described by W. J. Pope<sup>3</sup>) as belonging to the hexagonal system, but no indication of the particular class was given. As a result of X-ray work, M. L. Huggins and B. A. Noble<sup>4</sup>) concluded that its symmetry was hexagonal polar; it should therefore be piezoelectric. A. Hettich and H. Steinmetz<sup>5</sup>), however, did not find this piezoelectricity. A further test for piezoelectricity was made in the course of the present work but no trace of it was found.

Potassium argenticyanide.  $KAg(CN)_2$ . Crystals of this substance were first described by A. Foch<sup>6</sup>) as belonging to the hemihedral class of the rhombohedral system,  $C_{3v}$ ; this description was based on the face development of the crystals. J. L. Hoard<sup>7</sup>) found by means of an X-ray study that they might belong to this class or to the holohedral class  $D_{3d}$ , this latter being the more likely since he found no trace of piezoelectricity. A similar result was found by A. Hettich and H. Steinmetz<sup>8</sup>), as also in the present investigation. It is, then, likely in spite of the result of A. Foch, that potassium argenticyanide crystallises in the rhombohedral holohedral class.

\*Scapolite. Natural crystals of this group of minerals are pyramidal (and thus polar) in appearance. X-ray investigations were made by B. Gossner<sup>9</sup>) who found  $C_{4h}^5$  — in the tetragonal bipyramidal class — for the space group of these crystals, but a later study led B. Gossner and K. Brückl<sup>10</sup>) to change the space group to either  $C_{4h}^2$  or  $C_{4h}^4$ . A still more recent research led E. Schiebold and G. Seumel<sup>11</sup>) to conclude that the crystal class was either tetragonal bipyramidal,  $C_{4h}$ , tetragonal pyramidal,  $C_4$ , or tetragonal bisphenoidal,  $S_4$ . They also tested their crystals for piezoelectricity but did not obtain the effect. Similarly A. Hettich and H. Steinmetz<sup>12</sup>) were unable to obtain any indication of piezoelectricity. In the present investigation two crystals were available, both from Mogok, Burma; one was colourless and the other was pink. A test showed that the colourless variety gave the piezoelectric

1) Chem. Kryst. (Leipzig) **2** (1908) 73. — 2) loc. cit. — 3) J. Chem. Soc. London **75** (1899) 46. — 4) Amer. Min. **16** (1934) 549. — 5) loc. cit. — 6) Z. Kristallogr. **7** (1883) 36. — 7) Z. Kristallogr. **84** (1933) 231. — 8) loc. cit. — 9) Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1927**, 338. — 10) Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1928**, 349. — 11) Z. Kristallogr. **81** (1932) 440. — 12) loc. cit.



effect, but that the pink variety did not. The most likely conclusion is that scapolite belongs to one of the piezoelectric classes  $C_4$  or  $S_4$ , and that for some reason the impurity to which the pink colour is due suppresses the piezoelectric power. This result might be compared with that of A. Hettich and H. Steinmetz on scolezite where they find that opaque crystals are much less active than transparent ones.

\*1-chlor-2.4-dinitrobenzene.  $C_6H_3Cl(NO_3)_2$ . The stable form of this material has been described by Des Cloiseaux<sup>1)</sup> as forming orthorhombic crystals. A. Hettich and H. Steinmetz<sup>2)</sup> were unable to find any piezoelectric effect with these crystals, but when they were tested in the present apparatus the effect was observed. This cannot however be taken as definitely indicating that the crystals belong to one of the piezoelectric classes of the orthorhombic system, since Des Cloiseaux has described metastable crystals of the bisphenoidal class, a trace of which might have been present and given rise to the observed effect.

\*Santonine.  $C_{15}H_{18}O_3$ . Goniometrical studies were made by V. v. Lang<sup>3)</sup>, V. R. v. Zepharovich<sup>4)</sup>, and Des Cloiseaux<sup>5)</sup> who all describe the crystals as orthorhombic. An indication that they belong to the bisphenoidal class of this system was obtained by L. Brugnatelli<sup>6)</sup> who got asymmetrical etch figures on the crystals. When the crystals were tested for piezoelectricity it was found to be present.

\*Brucine.  $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 4H_2O$ . The only available crystallographic data concerning this alkaloid is that of E. Schmidt<sup>7)</sup> who found it to crystallise in monoclinic plates. Tests showed it to be piezoelectric; it, therefore, crystallises either in the domatic or in the sphenoidal class of the monoclinic system.

\*m-chloracetanilide.  $C_6H_4Cl \cdot NHCOCH_3$ . No crystallographic data seems to be available concerning this material. A test shows it to be piezoelectric, and it may, therefore, be stated that it must crystallise in one of the twenty-one possible piezoelectric classes.

m-bromacetanilide.  $C_6H_4Br \cdot NHCOCH_3$ . Again no crystallographic data is available. A test gave the somewhat surprising result that, unlike the corresponding chlorine compound, it was not piezoelectric.

---

1) Ann. Chim. Physique 15 (1868) 231. — 2) loc. cit. — 3) B.-B. Akad. Wiss. Wien 31 (1858) 85. — 4) S.-B. Akd. Wiss. Wien 52 (1865) 237. — 5) Mem. Acad. Sci. France 18 (1868) 511. — 6) Z. Kristallogr. 27 (1897) 78. — 7) Ber. dtsch. chem. Ges. 10 (1877) 835.

\*Methyl urea.  $CO \cdot NH_2 \cdot NH(CH)_3$ . These crystals were investigated by G. Mez<sup>6)</sup> who showed that they were orthorhombic. An X-ray study by H. Mark<sup>7)</sup> found them to belong to an orthorhombic bisphenoidal space group, and a similar result was obtained by R. B. Corey and R. W. G. Wyckoff<sup>8)</sup>. When carefully dried crystals were tested for piezoelectricity a very faint positive result was obtained.

In conclusion I should like to take the opportunity of expressing my thanks to the University of Rangoon for a grant for the purchase of some of the apparatus used. My thanks are also due to the Chemistry Department of the University of Rangoon and to the Geological Survey of India for supplying me with some of the crystalline materials.

---

1) Z. Kristallogr. 35 (1902) 242. — 2) Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1820) 1924.  
— 3) Z. Kristallogr. 85 (1933) 132.

Rangoon University and King's College, London.

Received June 3, 1935.

---

# Zur Kristallstruktur von $CdSb$ .

Von

Arne Ölander in Stockholm.

Die Metalle Antimon und Cadmium bilden zwei Verbindungen  $Cd_3Sb_2$  und  $CdSb$ , welche beide von Halla und Adler röntgenographisch untersucht wurden<sup>1)</sup>. Doch konnte man nicht die Kristallstruktur vollständig feststellen, sondern nur die Größe des Elementarvolumens bestimmen. Auch in dieser Mitteilung wird die Struktur des  $CdSb$  nicht bestimmt. Da aber die Pulverphotogramme mit Fokussierungskameras aufgenommen sind, welche im hiesigen Institut mit der ziemlich langwelligen  $Cr$ — $K$ -Strahlung betrieben werden, ist die Genauigkeit größer als die der vorigen Mitteilung. Nebenbei wurden Drehphotogramme aufgenommen.

Die letzteren seien zuerst mitgeteilt. Diese Legierung ist sehr spröde. Ein kleiner Splitter wurde in der Drehkamera befestigt und mit Hilfe von Laueaufnahmen seine Kristallachsen aufgesucht. Sodann wurden Drehaufnahmen um zwei Achsen hergestellt, die hier  $a$ -Achse und  $c$ -Achse genannt sind. Die Resultate finden sich in untenstehenden Tabellen. Die berechneten  $\sin^2 \theta$ -Werte sind mit den genaueren Werten der Konstanten der quadratischen Form gefunden, welche sich aus dem Pulverphotogramm ergeben. — Viele Reflexe lassen sich in mehrfacher Weise indizieren. Einige solche Möglichkeiten wurden als weniger wahrscheinlich in Parenthese gesetzt, nämlich wenn die zugehörigen Reflexe nicht in den anderen Photogrammen gefunden werden konnten.

Die letzte Tabelle gibt die im Pulverphotogramm gefundenen Reflexe. Die berechneten  $\sin^2 \theta$ -Werte ergeben sich aus der Formel

$$\sin^2 \theta = 0,01812 h^2 + 0,01888 k^2 + 0,03200 l^2$$

gültig für die  $\alpha$ -Linien. Da die mittlere Wellenlänge der  $Cr$ — $K_\alpha$ -Strahlung 2.2863 Å beträgt, finden wir hieraus die Dimensionen der Elementarzelle:

$$a = 8,492 \text{ Å} \quad b = 8,320 \text{ Å} \quad c = 6,390 \text{ Å}$$

Wenn wir für das spezifische Gewicht der Legierung den Wert 6,92 annehmen (loc. cit.), berechnet sich die Zahl der Atome in der Elementarzelle zu 16,2. Letztere enthält somit acht Cadmium- und acht Antimonatome.

1) Halla und Adler, Z. anorg. Ch. **185** (1929) 184, siehe auch Halla, Nowotny und Tompa, Z. anorg. Ch. **214** (1933) 196.

Tabelle I. Drehphotogramm um die  $a$ -Achse.

$\sin^2 \theta$ beob.	$I$	$hkl$	$\sin^2 \theta$ ber.	$\sin^2 \theta$ beob.	$I$	$hkl$	$\sin^2 \theta$ ber.	$\sin^2 \theta$ beob.	$I$	$hkl$	$\sin^2 \theta$ ber.
081	m	020	076	125	s	121	126	125	st	211	123
130	s	002	128	170	m	112	165	180	s	221	180
265	s	013 $\beta$	254	220	m	131	220	280	st	{ 231 (222	{ 274 (276)
299	s	{ 003 032 (040 302)	{ 288 298 302)	230	s	122	222	665	s	{ 224 243 (252 672)	{ 660 663 (672)
312	st	013	307	325	st	{ (132 140	{ 316 320	799	st	261	784
438	s	{ 042 014 $\beta$ 052 $\beta$	{ 430 440 497	335	s	113	325	836	st	253	832
508	m	{ 051 (004 512)	{ 504 512)	362	s	141	352	855	st	{ 205 262	{ 872 880
524	st	014	531	600	m	{ 124 143	{ 606 608	214	m	311	214
583	m	{ 024 043	{ 588 590	626	m	152	618	272	m	321	271
610	st	052	600	698	s	{ 160 134	{ 698 700	307	st	312	310
678	m	060	680	715	m	161	730	365	m	{ 331 322 (332 461)	{ 365 367 (461)
680	st	034	682	780	st	153	778	467	m	{ 340 (313 470)	{ 465 (470)
698	st	061	712	828	st	{ 405 162 144	{ 818 826 832	524	m	323	527
950	m	071	957	838	m	115	837	743	st	{ 324 343	{ 751 753
								770	st	352	763

Tabelle II. Drehphotogramm um die  $c$ -Achse.

$\sin^2 \theta$ beob.	$I$	$hkl$	$\sin^2 \theta$ ber.	$\sin^2 \theta$ beob.	$I$	$hkl$	$\sin^2 \theta$ ber.	$\sin^2 \theta$ beob.	$I$	$hkl$	$\sin^2 \theta$ ber.
295	m	400	290	125	st	211	123	165	st+	112	165
313	st	410	309	130	m	121	126	225	m	{ (212 122	{ 219 222
331	m	140	320	185	s	221	180	302	s	032	298
476	m	340	465	220	ss	311	214	311	st	{ 312 (132 316)	{ 310 (316)
485	ss	{ 510 (050 472)	{ 472 472)	230	s	131	220	369	s	{ 322 232	{ 367 370
500	ss	440 $\beta$	490	278	s	321	271	438	ss	412	437
531	s	520	529	282	st	231	274	612	st	{ 512 052	{ 600 600
600	st	440	592	365	s	141	352	628	st	152	618
608	ss	620 $\beta$	630	373	s	331	365	657	s	522	657
698	m	160	698	560	s	521	561	724	m	442	720
714	st	360 $\beta$	698	680	ss	601	684	773	st	{ 352 602	{ 763 780
729	s	620	728	700	m	{ 611 061	{ 703 712	798	ss	612	799
815	ss	630	822	791	st	{ 261 541	{ 784 787				
856	st+	360	843	800	st	451	794				
956	s	{ 170 640	{ 943 954	854	st	631	854				
960	m	720	963	934	m	711	939				
963	s	460	970								





Tabelle III (Fortsetzung).

$\sin^2 \theta$ beob.	$I$		$\sin^2 \theta$ beob.	$I$		$\sin^2 \theta$ beob.	$I$	
5711	sss	$\beta$	7134	ss	$\alpha_2$	8107	s	$\alpha_2$
5804	ss	$\beta$	7221	s	$\alpha_1$	8237	ss	$\beta$
5886	s	$\alpha$	7236	s—	$\alpha_2$	8264	s—	$\alpha_1$
5966	st	$\alpha$	7398	s	$\beta$	8290	ss	$\alpha_2$
6072	m	$\alpha$	7424	s	$\alpha_1$	8348	m	$\alpha_1$
6152	ss	$\beta$	7445	ss	$\alpha_2$	8370	s	$\alpha_2$
6250	m—	$\alpha$	7517	m	$\alpha_1$	8537	st+ (br)	$\alpha_1$
6382	ss	$\beta$	7538	s	$\alpha_2$	8566	m	$\alpha_2$
6478	ss	$\beta$	7572	ss	$\alpha_1$	8656	ss	$\alpha_1$
6540	m	$\alpha, \beta$	7593	ss	$\alpha_2$	8686	ss	$\alpha_2$
6624	s	$\alpha, \beta$	7684	s	$\alpha_1$	8941	m	$\alpha_1$
6714	ss	$\beta$	7704	s—	$\alpha_2$	8967	s	$\alpha_2$
6747	s	$\alpha_1$	7807	s	$\alpha_1$	9249	s	$\beta$
6758	ss	$\alpha_2$	7836	s—	$\alpha_2, \beta$	9328	m (br)	
6846	sss	$\beta$	7895	s	$\alpha_1$	9464	st	$\alpha_1$
6929	s+	$\alpha_1$	7920	s—	$\alpha_2$	9497	m	$\alpha_2$
6945	s	$\alpha_2$	7967	s	$\alpha_1, \beta$	9614	st	$\alpha_1$
7000	s+	$\alpha_1$	7986	s—	$\alpha_2$	9643	m	$\alpha_2$
7086	s	$\beta$	8047	ss	$\beta$	9698	st	$\alpha_1$
7118	s	$\alpha_1$	8085	m	$\alpha_1$	9736	m	$\alpha_2$

In der Tabelle sind alle Reflexe bis  $\sin^2 \theta = 0,56$  indiziert. Man sieht, daß viele Linien sich mehrfach indizieren lassen. Dies ist noch mehr der Fall bei den folgenden Linien, und da eine Indizierung deshalb unter allen Umständen sehr unsicher wäre, ist sie ausgelassen. Viele von den in den Drehphotogrammen gefundenen Reflexen, auch starke, finden sich nicht oder nur mit schlechter Übereinstimmung im Pulverphotogramm wieder. Dies rührt wohl daher, daß sie hier zu schwach ausgefallen sind, um sichtbar zu werden, denn Abweichungen von 0,0030 zwischen beobachtetem und berechnetem Wert vom  $\sin^2 \theta$  sind bei diesen Kameras ungewöhnlich.

Weil so viele Linien sich mehrfach indizieren lassen, wird die Statistik der Auslöschungen ziemlich klein und unsicher, doch findet man, daß nur folgende Auslöschungen in Frage kommen können:

$h00$ ausgelöscht, wenn $h$ ungerade					
$0k0$	«	«	$k$	«	
$h0l$	«	«	$h$	«	
möglicherweise $00l$	«	«	$l$	«	, denn 003 und 400 fallen zusammen
«	$h0l$	«	«	$h+l$	« , « 601 ist zweifelhaft
«	$h0l$	«	«	$l$	« .

Die Kristallsymmetrie gehört deshalb zu einer der folgenden Raumgruppen:

$$V_h^{1, 5, 13}$$

$$V^{1, 2, 3, 4}$$

$$C_{2v}^{1, 2, 4, 7}$$

Ist die Symmetrie eine der Gruppe  $V_h$ , können alle Cadmiumatome äquivalent sein und ebenso alle Antimonatome, die Strukturbestimmung erfordert dann die Festlegung von sechs Parametern. Es zeigt sich aber, daß eine solche Struktur wegen Mangel an Raum ausgeschlossen ist. Dann können höchstens vier Atome äquivalent sein, und die Cadmium- und Antimonatome sind in je zwei Gruppen zu teilen. Gehört die Symmetrie nicht zu  $V_h$ , müssen wir dann 12 Parameter bestimmen.

In den reinen Metallen sind die Atomdurchmesser von Cadmium und Antimon 2,97 Å und 2,87 Å. Es ist  $2,97 \cdot 2 \sqrt{2} = 8,40$  oder nahe gleich  $a$  und  $b$ , weiter ist  $2 \cdot 2,97$  etwas kleiner als  $c$ . Vielleicht ist die Struktur eine kräftig deformierte Kochsalzstruktur.

Eingegangen am 31. Mai 1935.

---

# Untersuchungen über die Kristallstruktur extrem dünner Fettschichten mittels Elektronenbeugung.

Von

H. Motz und J. J. Trillat in Besançon.

(Mit 9 Textfiguren.)

Die röntgenographischen Arbeiten von Müller, Saville, Shearer, Trillat u. a. haben die Struktur einer großen Anzahl von Fettkörpern weitgehend aufgeklärt<sup>1</sup>). Wir haben extrem dünne Schichten von verschiedenen Fettkörpern und Wachsen mit Elektronenstrahlen untersucht und konnten dabei die röntgenographischen Resultate bestätigen<sup>2</sup>).

Es handelt sich bei diesen Untersuchungen um Schichten, deren Dicke ein oder zwei Moleküllängen beträgt. Die Brogliewellenlänge 0,06 Å der Elektronenstrahlen, die wir anwandten, ist verglichen mit üblichen Röntgenwellenlängen, sehr klein. Der Charakter der Beugungsbilder ist dadurch von dem der Röntgendiagramme so verschieden, daß es uns interessant schien, die Resultate der Elektronenbeugungsmethode genauer zu besprechen.

## Untersuchungsmethode.

Die untersuchten Substanzen wurden entweder auf sehr dünne Celluloseschichten (20—30  $\mu\mu$ ) oder auf Metallfolien von etwa derselben Dicke aufgetragen. Ein Tropfen ätherischer oder benzolischer Lösung der Substanz wurde auf der Schicht, die als Unterlage diente und die auf einem durchlochtem Scheibchen aufgespannt war, verdampft.

Die Dicke der Schichten, die aus der Konzentration der Lösung und der Oberfläche der Unterlage berechnet werden konnte, wurde zu zwei Moleküllängen gewählt.

Durchleuchtet man nun diese Folien mit einem dünnen Strahl (Querschnitt etwa  $\frac{1}{100}$  mm<sup>2</sup>) monokinetischer Elektronen, so erhält man folgende Typen von Beugungsbildern.

a) Auf Metallen wie Gold, Platin, Silber, Aluminium, unter senkrechter Inzidenz: Eine Superposition des Diagramms des entsprechenden Metalls, mit einem charakteristischen Ring (Fig. 1) oder Punktdiagramm (Fig. 2) je nach dem Grad der Orientierung. Diese Dia-

1) Siehe vor allem: Müller, A., Proc. Roy. Soc. London **120** (1928) 437.

2) Trillat, J. J., u. Motz, H., C. R. Acad. Sci. Paris, 8. April 1935.



gramme sind für Paraffin, Stearinsäure, Tristearin, Cetylalkohol, Bienenwachs<sup>1)</sup> bis auf kleine Intensitätsunterschiede, von denen wir weiter unten sprechen werden, identisch.

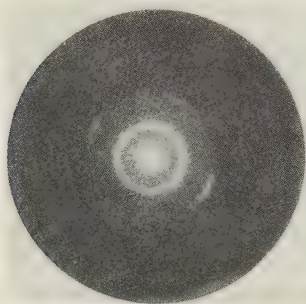


Fig. 1. Bienenwachs auf Gold.  
Senkrechte Inzidenz.

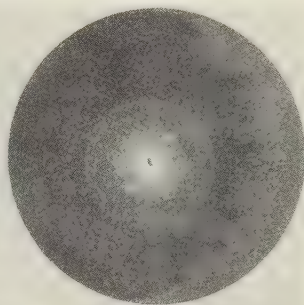


Fig. 2. Paraffin auf Gold.  
Senkrechte Inzidenz.

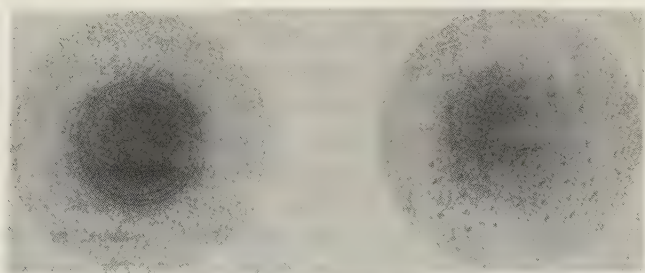


Fig. 2a. Paraffin auf Cellulose.  
Ringdiagramm. Senkrechte Inzidenz.

Fig. 2b. Paraffin auf Cellulose.  
Punktdiagramm. Senkrechte Inzidenz.

b) Auf Celluloseunterlage erhält man das erwähnte Diagramm allein, welches von vielen Autoren<sup>1)</sup> für das der Cellulose gehalten wurde<sup>2)</sup>. Diese Diagramme bestehen ebenfalls aus Ringen oder aus Punkten (Fig. 2a, 2b) und sind von großer Intensität.

1) Über die Orientierung dünner Fettschichten verschiedener Art siehe Trillat, J. J., und Motz, H., Trans. Faraday Soc. General Discussion and Coatings, March 1934.

2) Siehe hierzu: Trillat, J. J., und Motz, H., C. R. Acad. Sci. Paris, 15. April 1935.

Unter schiefer Inzidenz erhält man Banden, die auf dem Fluoreszenzschirm bei Vergrößerung des Neigungswinkels kontinuierlich zusammenzurücken scheinen.

Auch diese Banden bestehen entweder aus zahlreichen Ellipsensegmenten (Fig. 3) oder aus Punktreihen (Fig. 4).

### Interpretation.

Die Erklärung der Diagramme ist an Hand des reziproken Gitters recht einfach.

Wir wissen, daß die Diagramme Schnitte des im Verhältnis  $D\lambda : 1$  ( $D = \text{Distanz Platte} - \text{Substanz} = 300 \text{ mm}$ ,  $\lambda$ , die Wellenlänge  $= 0,06 \text{ \AA}$ ) vergrößerten reziproken Gitters mit der Laueschen Ausbreitungskugel darstellen. Die Diagramme (Fig. 2) unter senkrechter Inzidenz geben uns die von den Achsen  $b_1$  und  $b_2$  des reziproken Gitters aufgespannte Ebene (s. Schema 2c).

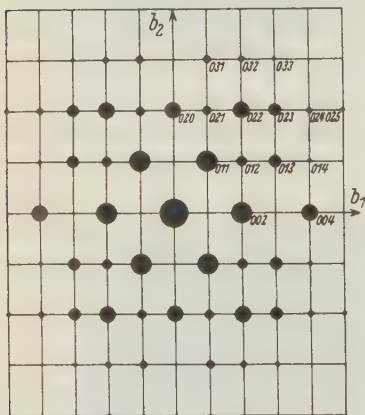


Fig. 2c. Schema des Diagrammes.

Die vielleicht auf den ersten Blick erstaunliche Tatsache, daß man mit monokinetischen Elektronen überhaupt Diagramme erhält, erklärt sich folgendermaßen:

Erstens entartet die Lauekugel fast zu einer Ebene, welche im Fall senkrechter Inzidenz die Ebene ( $hk0$ ) des reziproken Gitters streift.

Zweitens sind die Maxima nullter Ordnung in  $l$  nicht scharf, da in der Richtung senkrecht zu seiner Oberfläche der Kristall sehr wenig ausge dehnt ist. Man kann dies nach Kirchner<sup>1)</sup> im reziproken Gitter dadurch veranschaulichen, daß man dessen Punkte durch kleine Stäbchen in Richtung der Foliennormalen ersetzt. Die Fig. 5 zeigt das reziproke Gitter in einem Maßstab in dem die Lauekugel den Radius  $\frac{1}{2}m$  hat. Dann ist die Stäbchenlänge  $0,5 \text{ mm}$ . Man sieht, daß etwa 3—5 Ordnungen zur Reflexion kommen. [Wir vernachlässigen, daß die Brogliewellen nicht streng monochromatisch sind, ebenso wie den dynamischen Effekt.]

Die Diagramme rühren höchstwahrscheinlich von orthorhombischen oder fast orthorhombischen Kristallen her, da sie unter genau senkrechter Inzidenz erhalten werden.

1) Kirchner, F., Ann. Physik 13 (1932) 38.

Über die Gitterkonstante der  $b_3$ -Richtung belehren uns die Diagramme (Fig. 3, 4) unter schiefer Inzidenz.

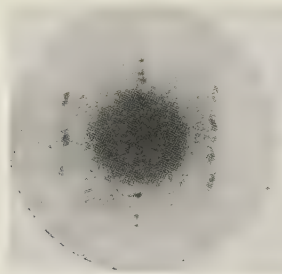


Fig. 3. Diagramm unter einem Neigungswinkel von  $45^\circ$ .

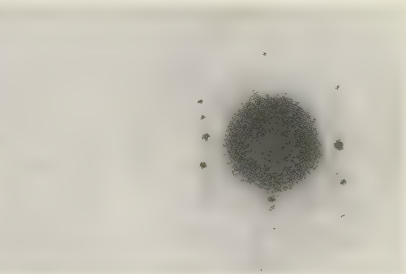


Fig. 4. Punktdiagramm unter einem Neigungswinkel von  $45^\circ$ .

Veranschaulichen wir uns ihr Zustandekommen im reziproken Gitter:

Die zur Ebene entartete Lauekugel wird um eine durch den Ursprung gehende Gerade der Ebene  $hk0$  gedreht (im Falle der Fig. 4 um die Gerade  $h+k=1$ ) und schneidet die reziproken Gitterebenen  $hk2$ ,  $hk1$ ,  $hk1$ ,  $hk1$ ,  $hk2$  usw. Diese Schnittgeraden werden in unserem Diagramm erscheinen. Wenn diese Deutung richtig ist, muß der Abstand  $d$  der Geraden multipliziert mit dem Sinus des Neigungswinkels  $\Theta$  konstant und gleich dem reziproken Gitterabstand  $b_3$  sein. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die folgende Tabelle zeigt.

$\Theta = 16^\circ$	52,5°	45°	36°
$d = 18 \text{ mm}$	19,5 mm	22,36 mm	27 mm (Mittel von 3 Messungen)
$d \sin \Theta = 15,58 \text{ mm}$	15,46 mm	15,8 mm	15,85 mm

Trifft der Elektronenstrahl mehrere Kristalle, deren  $c$ -Achse parallel der Blättchennormalen ist, aber deren  $a$ -Achsen gegeneinander willkürlich geneigt sind, so zeigt die Konstruktion der Fig. 6 die oben erwähnten aus Ellipsensegmenten bestehenden Banden. In der Tat kann man das Dia-

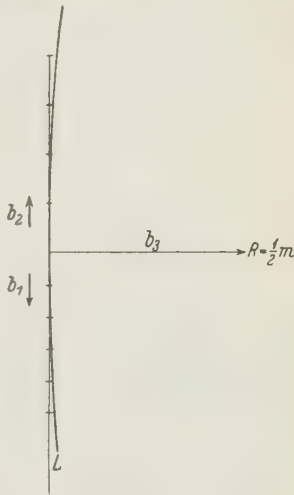


Fig. 5. Lauekugel mit dem Radius  $\frac{1}{2} m$ , schneidet die »Stäbchen«. ( $b_1$  u.  $b_2$  Achse in eine Ebene geklappt.)

gramm konstruieren, indem man das reziproke Gitter um die  $b_3$ -Achse dreht. Dann schneiden die Kreise, welche die Punkte der Ebenen  $hk\bar{2}$ ,  $hk\bar{1}$ ,  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$  beschreiben, die Schnittgerade dieser Ebenen mit der Lauekugel. In der Ebene des reziproken Gitters, die wir erblicken, erscheinen diese Kreissegmente als Ellipsensegmente, deren Breite durch das dynamische Auflösungsvermögen der Substanz für Elektronen und

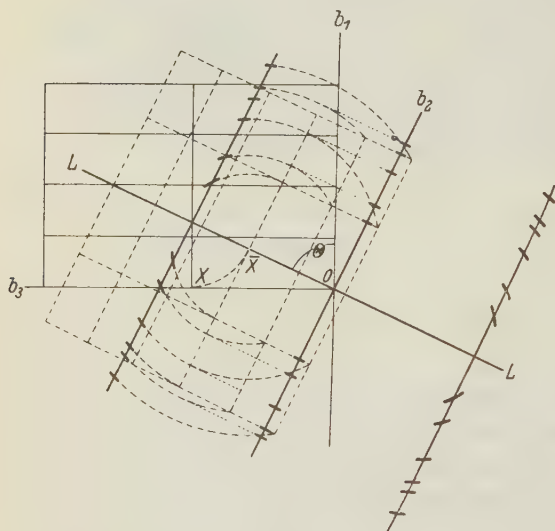


Fig. 6.

Fig. 6. Die Projektion des reziproken Gitters  $b_1b_3$  wird von der Lauekugel (zur Ebene entartet) geschnitten, deren Spur  $LL$  ist. Die reziproke Gitterebene  $hk1$  (strichliert) wird in die Zeichenebene gedreht und um den Durchstoßpunkt von  $Ob_3$ ,  $X$ , gedreht.

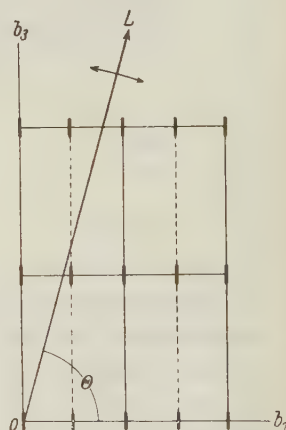


Fig. 7.

Fig. 7. In der Projektion  $b_1b_3$  des reziproken Gitters wird die Spur  $OL$  der Lauekugel gedreht. Der Winkel  $\theta$  ist gleich dem Winkel zwischen Elektronenstrahl und Blättchennormalen.

durch die »Stäbchenlänge« gegeben ist. Mit wachsendem Neigungswinkel scheinen die Banden kontinuierlich zusammenzurücken, da der Identitätsabstand auf der  $b_3$ -Achse sehr groß ist (Fig. 7). Die Elementarzelle ist also ein orthogonales Prisma; seine Seiten berechnen sich zu  $a = 4,8$ ,  $b = 7,2$  und  $c = 2,5 \text{ \AA}$ . Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit denen A. Müllers<sup>1)</sup>, der für dieselben Dimensionen  $a = 4,97$ ,  $b = 7,49 \text{ \AA}$  und  $c = 2,54 \text{ \AA}$  erhält. Da die Dicke unserer Kristallschicht zwei

1) loc. cit.



Moleküllängen beträgt, kann auf unseren Diagrammen keine der Moleküllänge entsprechende Distanz gefunden werden, sie würde übrigens, wegen der kleinen Brogliewellenlänge unter einem viel zu kleinen Winkel erscheinen, um sich vom ungebeugten Strahl abzuheben.

Wenn wir, wie Müller, 4 Kohlenwasserstoffkettenelemente, die senkrecht auf der Unterlage aufstehen, in der Elementarzelle unterbringen, so können wir mit der Dichtebestimmung am homogenen Körper nicht in Widerspruch kommen. Es ist bemerkenswert, daß wir im Falle der dünnen Schichten für die Stearinsäure, die sonst monoklin ist, eine orthogonale Modifikation finden<sup>1)</sup>. Das ist sehr verständlich, wenn man bedenkt, daß die Ketten sich deshalb schief stellen, weil die Aneinanderfügung mehrerer Moleküle dann einen Energiegewinn gegenüber der orthogonalen Form gibt.

### Intensitäten.

Die Intensitätsdiskussion sei nunmehr angedeutet. Man sieht sofort aus den Auslöschungen, daß zwei orthogonale Gleitspiegelachsen der Periode  $a/2$  bzw.  $b/2$  in der  $a, b$ -Ebene liegen müssen, wodurch man auf die Raumgruppe  $Q_h^{16}$ , die Müller angibt bzw. auf die Kettenanordnung der Fig. 8, 9 zwanglos geführt wird.

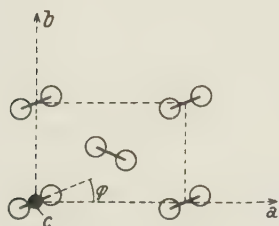


Fig. 8.

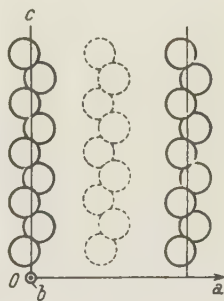


Fig. 9.

Fig. 8. Projektion der Kettenanordnung auf die  $ab$ -Ebene.

Fig. 9. Anordnung der Kohlenwasserstoffketten.

Die einzigen Unterschiede zwischen den Diagrammen der verschiedenen untersuchten Substanzen bestehen in den Intensitäten der Punkte  $h + k = \text{ungerade}$ . Da nur mehr ein Parameter vorhanden ist, nämlich der Winkel  $\varphi$  der Kettenprojektion auf die  $a$ - $b$ -Ebene (Fig. 8, 9) mit deren Achsen, müssen die erwähnten Unterschiede auf die Variation dieses

1) Trillat, J. J., und Hirsch, Th. v., J. Physique Radium (7) 4 (1933) 38.

Winkels zurückzuführen sein, wenn man nicht unwahrscheinliche Annahmen machen will.

Die Distanz 2,5 in der *c*-Richtung bestätigt direkt die Zickzackstruktur der Ketten, mit einem  $\angle 109^{\circ}28'$  am C-Atom.

### Zusammenfassung.

Eine Reihe von Fettsubstanzen wurden in molekularer Schichtdicke durch Elektronenbeugung untersucht. Die Struktur ist der von A. Müller für Paraffin gefundenen analog. Die verschiedenen Substanzen zeigen die gleichen lateralen Kettenabstände. Für Stearinsäure wird eine orthorhombische Form bestätigt. Die Strukturen der verschiedenen Substanzen unterscheiden sich nur durch den Winkel, den die Ebenen der zickzackförmig angeordneten Kohlenwasserstoffketten mit den Kristallachsen *a* und *b* bilden.

Eingegangen am 11. Mai 1935.

---

# The Application of Plane Groups to the Interpretation of Weissenberg Photographs<sup>1)</sup>.

By

M. J. Buerger,

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.

(With 34 figures.)

## Table of Contents.

Abstract. — Introduction. — The Point-Group: The Plane Point-Groups, Recognition of the Plane Point-Groups in Equi-Inclination Weissenberg Photographs, Distribution of the Plane Point-Groups among the Space Point-Groups. — The Space Lattice Type: Analytical and Geometrical Methods, The Plane Net Patterns, The Weissenberg Equi-Inclination Projections of the Plane Net Patterns, The Plane Net Stacks, Space Lattices, Reciprocal Relations, Determination of Unit Cell Dimensions; Crystals referable to orthogonal axes; typical case: orthorhombic crystal; Monoclinic crystal, Triclinic crystal, Alternative procedures. — The Space Group: Glide Planes, Screw Axes, Diffraction Effect Notation, Procedure for Space Group Determination.

---

1) When the manuscript of this paper was submitted for publication, the editors called the writer's attention to a paper by Miss D. Crowfoot, then in press and of partly similar aim (The interpretation of Weissenberg photographs in relation to crystal symmetry: *Z. Kristallogr.* **90** (1935) 215—236). The writer's paper differs from Miss Crowfoot's article in the generality of its purpose, approach and results. Miss Crowfoot centers her main attention on a key for distinguishing the crystallographic centrosymmetrical point-groups by means of certain characteristics (chiefly symmetry) appearing in Weissenberg photographs taken by rotating a single crystal about one of its conventional crystallographic axes. In this particular field, the writer has been primarily concerned with the systematic development of the theory of the possible symmetries of Weissenberg photographs and possible symmetry combinations. The systematic development of the theory leads to results considerably more general than those of Miss Crowfoot. Thus, it leads first to a natural classification of Weissenberg photographs as such, not necessarily confined to photographs of single three dimensional crystals, but to anything amenable to Weissenberg treatment, for example: metal crystal aggregates showing preferred orientation, and two dimensional crystals. The approach leads easily to the symmetry combinations of the centrosymmetrical point-groups for all rotation axes and permits easy prediction of the same information for non-centrosymmetrical crystal classes (information of possible use when utilizing X-ray wavelengths near an absorption edge). The theory forms a groundwork for further developments forming the main thesis of the paper, which Miss Crowfoot makes no attempt to treat, namely, the direct determination of both space lattice type and space group by the simple inspection of a set of appropriate Weissenberg photographs.

### Abstract.

The Weissenberg method makes it possible to investigate the reciprocal lattice of a crystal directly. Each Weissenberg photograph is a projection of a single plane of the reciprocal lattice, which embodies both point-group and translation properties. All possible Weissenberg patterns can therefore be predicted from a systematic study of plane point-groups and translations.

There are 10 plane point-groups, each giving a unique Weissenberg distribution of reflection positions and intensities. A few appropriately chosen photographs permit an unequivocal determination of the centrosymmetrical class of the crystal investigated. Suitable tables are provided for this purpose.

The combination of two translations with each of the 10 plane point-groups gives rise to 15 possible distinct position patterns, each based on one of the 5 plane translation-groups and each having a unique Weissenberg projection. Criteria for the recognition of these 15 possible types of Weissenberg patterns are given. The 15 patterns may be combined in 15 possible ways to form stacks of parallel sheets having lattice properties. The 15 lattice stacks may be fitted into the 11 centrosymmetrical space point-groups to become the 14 space lattices. The unit cell type and dimensions may therefore be determined by inspecting several appropriately chosen equi-inclination beam Weissenberg photographs. The method is purely geometrical and avoids analytical procedure, including indexing of reflections.

Characteristic glide planes and screw axes may be easily recognized by comparing zero-layer with  $n$ -layer photographs. This visual method leads directly to the orientation space group symbol. It is suggested that a new notation be adopted for indicating the total symmetry information obtainable from X-ray diffraction experiments. The symbol consists of the point-group symbol, followed by the space lattice type symbol, followed by the symbols of characteristic screw axes and glide planes indicated by diffraction experiments. A table of such symbols for triclinic and monoclinic crystals, together with space groups giving rise to these effects, is given.

### Introduction.

The reciprocal lattice embodies two important properties: it partakes of the point-group symmetry of the crystal and it is intimately related to the translation-group of the crystal lattice. The reciprocal space lattice may be considered as composed of stacks of interpenetrating plane lattices. In several of the rotation methods employing monochromatic X-rays, these reciprocal lattice sheets can only be studied in a collapsed state, and therefore by rather indirect inference, but the Weissenberg method has the enormous advantage of giving sets of direct projections of these reciprocal lattice levels (1). Each photograph is the projection of one level of the reciprocal lattice lying normal to the axis of rotation. The Weissenberg method is, so to speak, a device for resolving the reciprocal lattice into stacks of plane lattices. It follows that a consideration of plane groups is important to the study of Weissenberg photographs, for each reciprocal lattice level may have one of the



symmetries of a possible plane point-group and a possible plane translation-group.

In Weissenberg photographs taken with the equi-inclination method (1), the projection pattern of each of the groups is invariant with change in layer line. This follows from the fact that central lines invariably project as straight lines on the photograph. Central lattice lines and symmetry lines (which are all central, and correspond with planes and axes in space symmetry) in the plane of the lattice level, therefore, project the same regardless of level. The projection of each of the groups is unique, and, furthermore, the appearance of each group pattern is distinctive enough to allow of recognition by inspection. Since space point-groups and space translation-groups may be regarded as appropriately combined plane point-groups and plane translation-groups, it is therefore possible to determine the (centrosymmetrical) point-group and reciprocal lattice type of the crystal by inspection of several Weissenberg photographs.

In the present paper, the use of plane point-groups and plane translation-groups for this purpose is discussed, and criteria for the recognition of these groups in Weissenberg photographs are given.

### The Point-Group.

#### The Plane Point-Group.

Any figure in a plane may be brought into coincidence with any equivalent figure by a combination of a rotation about a point (rotor) in the plane, a translation in the plane, and, in the case of an enantiomorphous equivalent figure, by reflection across a line in the plane. Consequently the crystallographic point-groups in a plane (here designated "plane point-groups"<sup>1</sup>) may be developed from appropriately combining

1) In the present application of geometrical groups, two geometrical aspects are of considerable importance, namely, 1) the invariants of the transformation and 2) the dimensional aspect of the space in which the geometry of the group is confined. The invariants of the transformation are indicated in the present discussion by a hyphen, thus:

point-group (point unmoved)  
line-group (line unmoved)  
plane-group (plane unmoved)  
space-group (space unmoved), etc.

This nomenclature does not depart from customary usage. In order to specify the dimensions of the space to which the geometry of the group is confined, a modifying adjective is prefixed to the above designations, thus:

plane point-group (point-group in a plane)  
space point-group (point-group in space), etc.

1-, 2-, 3-, 4-, and 6-fold rotors and symmetry lines. There are 10 such combinations: 5 cyclical groups,  $C_1$ ,  $C_{2l}$ ,  $C_{3l}$ ,  $C_{4l}$ , and  $C_{6l}$ , characterized by an  $n$ -fold rotor in the plane, and 5 more groups,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ , and  $C_6$ , obtained by adding symmetry lines in the plane to each of the first groups. These groups are illustrated in Figures 1A—10A.

These are not the only ways of bringing a figure into coincidence with an equivalent figure in the same plane; there are other operations which accomplish the same purpose. Any such operation must, of course, leave the plane itself unmoved. Such permissible operations include:

Function as  $n$ -fold rotor

$n$ -fold axis normal to plane

Function as 2-fold rotor

inversion center in plane

Function as symmetry line

reflection plane normal to plane

2-fold rotation axis in plane.

Point groups can be developed by appropriately combining the above operations. Thus Polya (2) has developed extended plane groups isomorphous with one of the alternative combinations of operations namely,  $n$ -fold axes normal to the plane, combined with 2-fold axes in the plane. These are cyclical groups,  $C_n$ , and dihedron groups,  $D_n$ . Niggli (3) has developed extended surface groups isomorphous with another alternative combination, namely,  $n$ -fold axes normal to the plane, combined with "vertical" symmetry planes normal to the plane. These are cyclical groups,  $C_n$ , and the groups  $C_{nv}$ . Such groups rank higher than plane point-groups, however, for the influence of the symmetry elements extends outside the realm of the plane; i. e., they are groups in space. They may be regarded as either point-groups in space, subject to certain restrictions (restricted space point-groups), or as line-groups in space (space line-groups) according to their utilization. In the present connection, it is desirable to regard them as space line-groups.

For the purpose of classifying Weissenberg photographs, it is desirable to have the activity of the coincidence operation confined entirely to the plane and not to operate outside of it. For this purpose, groups strictly confined to a plane and derived from rotors and symmetry lines are most appropriate.

# Recognition of the Plane Point-Groups in Equi-Inclination Weissenberg Photographs.

The 10 plane point-groups and their appearances on the Weissenberg equi-inclination projection are illustrated in figures 1—10. The tails on the spots represent the directions of similar sequences of reflection intensities on the films.

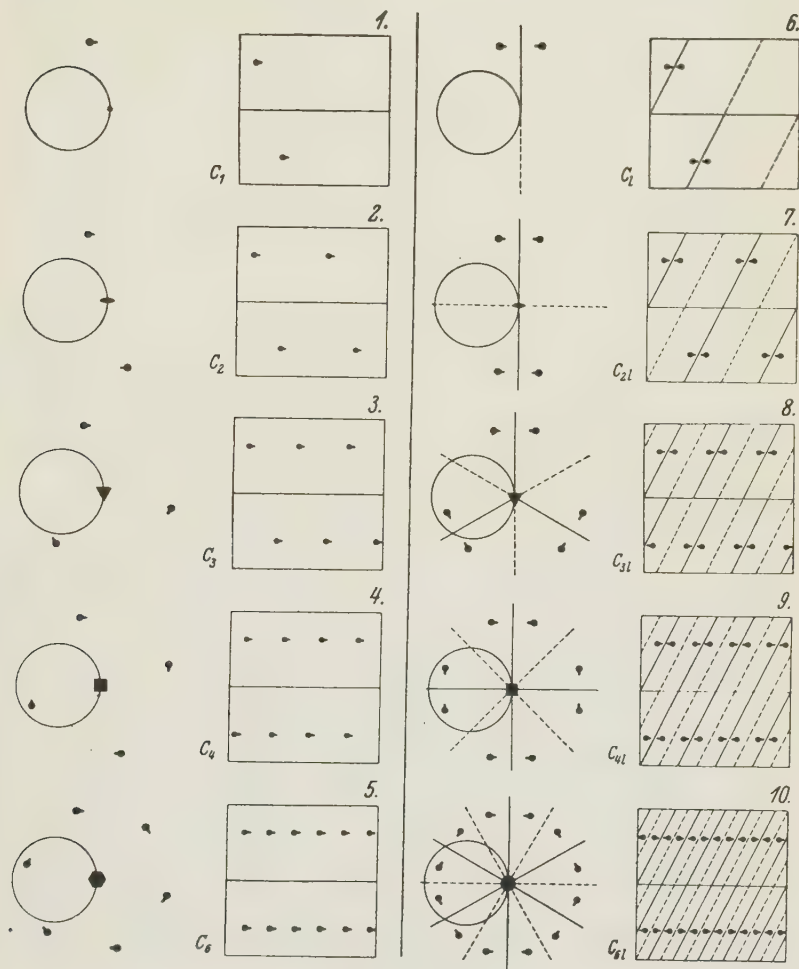


Fig. 1—10.

The Weissenberg projections can be easily distinguished by noting the angular ( $\omega$ ) repetition period of equivalent spots on the same half

of the film. Thus,  $C_1$  and  $C_l$  repeat in  $360^\circ$ ,  $C_2$  and  $C_{2l}$  repeat in  $180^\circ$ ,  $C_3$  and  $C_{3l}$  repeat in  $120^\circ$ ,  $C_4$  and  $C_{4l}$  repeat in  $90^\circ$  and  $C_6$  and  $C_{6l}$  repeat in  $60^\circ \omega$ . The groups  $C_n$  and  $C_{nl}$  are easily distinguished by the presence in the latter of  $2n$  symmetry lines per  $360^\circ \omega$ , each sheared Weissenberg-fashion to make an angle  $\nu$  with the center line of the film, i.e., there is a symmetry line every  $(360^\circ/2n) \omega$ . This is because two equivalent symmetry lines always involve another symmetry line bisecting the angle between them. In case  $n$  is odd, the bisecting line is the negative end of one of the first equivalent lines. It follows from the above discussion that all plane point-groups may be distinguished on Weissenberg films taken for a  $360^\circ$  rotation and also on films taken for a  $180^\circ$  rotation, provided that in the latter case there is a slight overlap. On films taken with rotations of less than  $180^\circ$ , however, it is impossible to distinguish  $C_1$  from  $C_2$ , which have repetition periods of  $180^\circ$  or greater.

It should be pointed out that in determining the plane point-group represented by a photograph it is important to consider not only the positions, but also the intensities of the spots representing the reciprocal lattice points. This is because the position of a spot is controlled by the translation symmetry pattern of the lattice level (see beyond), which may be higher than its point-group symmetry.

Attention should also be called to the possibility of false intensity distribution which may result from several causes and give rise to erroneous determinations of plane point-group symmetry. Photographs showing degraded symmetry commonly result if the shape of the crystal is less symmetrical, due to distorted habit or to irregularity imposed by the conditions of preparing the specimen, than permitted by the internal structural symmetry. This is especially important in crystals having considerable absorption. The presence of lineage structure in the crystal specimen frequently gives rise to unequal focussing effects in the reflections of structurally equivalent planes, which thus degrade the apparent symmetry of the photograph. On the other hand, the presence of twinning in the specimen may give rise to a false increase in symmetry.

### Distribution of the Plane Point-Groups among the Space Point-Groups.

The 10 Niggli space line-groups mentioned above, p. 258, consist of 5 cyclical groups,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ , and  $C_6$ , each containing an  $n$ -fold axis, and the 5 groups,  $C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{4v}$ , and  $C_{6v}$ , derived from the above by adding the operations of  $n$  "vertical" reflection planes intersecting



in the  $n$ -fold axis. It follows that the normal cross section of each space line-group,  $C_n$ , is the plane point-group,  $C_n$ , and that the normal cross section of each space line-group,  $C_{nv}$ , is the plane point-group,  $C_{nv}$ .

Now, space point-groups may be thought of as bundles of space line-groups intersecting at a common point. The space line-group symmetry of any rational axis,  $[uvw]$ , of the space point-group, therefore, is the symmetry to which the non-zero levels of the reciprocal lattice must conform. In the case of zero reciprocal lattice levels, the special symmetry operations of the intersection at the origin may become, if properly located, operations in the zero level of the space line-group in question, thus specializing the symmetry of the zero levels. The possible additional operations must be among those listed on page 258. A reflection plane normal to the lattice level, or an  $n$ -fold axis normal to the lattice level, if present in the space point-group, is already a member of the space line-group and has consequently received consideration in the treatment just given for the symmetry of the  $n$ -layers. In addition, an even-fold axis in the space point-group normal to the line-group axis introduces the operation  $C_i$  into the zero level, and a symmetry center in the space point-group introduces the operation  $C_2$  into the zero level.

If the symmetry of the  $n$ -level of the reciprocal lattice normal to the  $[uvw]$  axis is represented by the symbol  $C_x$ , then the zero level normal to the same axis contains the sub-groups:

- (1)  $C_x$  if the space point-group has neither an even-fold rotation axis normal to  $[uvw]$  nor an inversion center.
- (2)  $C_x, C_i$  if the space point-group has an even-fold rotation axis normal to  $[uvw]$  but no inversion center.
- (3)  $C_x, C_2$  if the space point-group has an inversion center but no even-fold rotation axis normal to  $[uvw]$ .
- (4)  $C_x, C_i, C_2$  if the space point-group has both an even-fold rotation axis normal to  $[uvw]$  and an inversion center.

This last case may be simplified: If a centrosymmetrical space point-group contains an even-fold rotation axis normal to  $[uvw]$ , it also includes a reflection plane containing  $[uvw]$ , by virtue of the relation  $C_2 \cdot C_i = C_2 \cdot C_v = C_i \cdot C_v = C_{2h}$ . Since this plane contains the line-group direction,  $[uvw]$ , the space line-group must already contain this sub-group, and hence  $C_x$  must already include the sub-group  $C_i$ . Only the first three cases are therefore distinct for crystals of centrosymmetrical space point-groups.

Table I. Centrosymmetrical crystal classes consistent with Weissenberg symmetries: Distribution of plane point-groups among space point-groups.

Level symmetry		Centro-symmetrical crystal class	Crystal rotation axis (reciprocal-lattice level normal to:)
n-level	0-level		
$C_1$	$C_2$	all classes	$[uvw]$
$C_2$	$C_2$	$C_{2h}$	$[040]$
		$D_{3d}$	$[40.0]$ , $[04.0]$ , $[44.0]$ or $[40\bar{1}]$ , $[\bar{1}40]$ , $[0\bar{1}1]$
$C_3$	$C_6$	$C_{3i}$	$[00.1]$ or $[441]$
		$T_h$	$[441]$
$C_4$	$C_4$	$C_{4h}$	$[00.1]$
$C_6$	$C_6$	$C_{6h}$	$[00.1]$
$C_1$	$C_{2i}$	$C_{2h}$	$[u0w]$
		$V_h$	$[uv0]$ , $[u0w]$ , $[0vw]$
		$C_{4h}$	$[uv0]$
		$D_{4h}$	$[uv0]$ , $[u0w]$ , $[0vw]$ , $[uuw]$
		$D_{3d}$	$[21.w]$ , $[\bar{1}1.w]$ , $[42.w]$ , or $[uuw]$ , $[uvv]$ , $[uvu]$
		$C_{6h}$	$[uv.0]$
		$D_{6h}$	$[40.w]$ , $[04.w]$ , $[44.w]$ $[24.w]$ , $[\bar{1}4.w]$ , $[42.w]$
		$T_h$	$[uv0]$ , $[u0w]$ , $[0vw]$
		$O_h$	$[uv0]$ , $[u0w]$ , $[0vw]$ , $[uuw]$ , $[uvv]$ , $[uvu]$ .
$C_{2i}$	$C_{2i}$	$V_h$	$[400]$ , $[040]$ , $[004]$
		$D_{4h}$	$[400]$ , $[040]$ , $[440]$
		$D_{6h}$	$[40.0]$ , $[04.0]$ , $[44.0]$
		$T_h$	$[400]$ , $[040]$ , $[004]$
		$O_h$	$[440]$ , $[404]$ , $[044]$
$C_{3i}$	$C_{6i}$	$D_{3d}$	$[00.1]$ or $[441]$
		$O_h$	$[441]$
$C_{4i}$	$C_{4i}$	$D_{4h}$	$[004]$
		$O_h$	$[400]$ , $[040]$ , $[004]$
$C_{6i}$	$C_{6i}$	$D_{6h}$	$[00.1]$

Table II. Weissenberg symmetries displayed for various rotation axes of centrosymmetrical crystal classes: Symmetries of various levels of the reciprocal lattice normal to crystal axes.

Crystal system	Centro-symm. crystal class	Crystal rotation axis (reciprocal lattice level normal to:)	Lattice level symmetry for layer	
			n	0
Triclinic	$C_1$	$[uvw]$	$C_1$	$C_2$
Monoclinic	$C_{2h}$	$[uvw]$	$C_1$	$C_2$
		$[010]$	$C_2$	$C_2$
		$[u0w]$	$C_1$	$C_{2i}$
Orthorhombic	$V_h$	$[uvw]$	$C_1$	$C_2$
		$[uv0], [u0w], [0vw]$	$C_i$	$C_{2i}$
		$[100], [010], [001]$	$C_{2i}$	$C_{2i}$
Tetragonal	$C_{4h}$	$[uvw]$	$C_1$	$C_2$
		$[uv0]$	$C_i$	$C_{2i}$
		$[001]$	$C_4$	$C_4$
	$D_{4h}$	$[uvw]$	$C_1$	$C_2$
		$[uv0], [u0w], [0vw], [uuw]$	$C_i$	$C_{2i}$
		$[100], [010], [110]$	$C_{2i}$	$C_{2i}$
Hexagonal	$C_{3i}$	$[uv.w]$ or $[uvw]$	$C_1$	$C_2$
		$[00.1]$ or $[111]$	$C_3$	$C_6$
	$D_{3d}$	$[uv.w]$ or $[uvw]$	$C_1$	$C_2$
		$[10.0], [01.0], [11.0]$ or $[10\bar{1}], [\bar{1}10], [0\bar{1}1]$	$C_2$	$C_2$
		$[21.w], [\bar{1}1.w], [12.w]$ or $[uuw], [uvv], [uvu]$	$C_i$	$C_{2i}$
		$[00.1]$ or $[111]$	$C_{3i}$	$C_{6i}$
	$C_{6h}$	$[uv.w]$	$C_1$	$C_2$
		$[uv.0]$	$C_i$	$C_{2i}$
		$[00.1]$	$C_6$	$C_6$
		$[uv.w]$	$C_1$	$C_2$
		$[uv.0]$	$C_i$	$C_{2i}$
Isometric	$T_h$	$[uvw]$	$C_1$	$C_2$
		$[111]$	$C_3$	$C_6$
		$[uv0], [u0w], [0vw]$	$C_i$	$C_{2i}$
		$[100], [010], [001]$	$C_{2i}$	$C_{2i}$
	$O_h$	$[uvw]$	$C_1$	$C_2$
		$[uv0], [u0w], [0vw]$	$C_i$	$C_{2i}$
		$[uuw], [uvv], [uvu]$	$C_i$	$C_{2i}$
		$[110], [101], [011]$	$C_{2i}$	$C_{2i}$
		$[111]$	$C_{3i}$	$C_{6i}$
		$[100], [010], [001]$	$C_{4i}$	$C_{4i}$

Since the X-ray diffraction effects are themselves centrosymmetrical, except in certain instances employing wavelengths in the immediate vicinity of an absorption edge, only centrosymmetrical space point-groups need be considered for practical purposes. From the above it follows, then, that the symmetry of the zero-level of the reciprocal lattice is enhanced over that of the  $n$ -level by the sub-group  $C_2$  if not already present, i. e., if the rotor of the group is not even-fold. The symmetries of reciprocal lattice levels, therefore, occur in the pairs given in the first two columns of Table I.

The possible plane point-group symmetries which may be displayed in Weissenberg photographs, by crystals of the various crystal classes may be determined by allowing the axis of rotation to occupy the various possible special symmetry locations of the corresponding centrosymmetrical symmetry classes. The symmetry of the  $n$ -level is then the corresponding plane point-group symmetry of the space line-group of the axis. The symmetry of the zero-level is determined as indicated in the preceding paragraph.

Table I indicates the distribution, so obtained, of Weissenberg symmetry among the various centrosymmetrical crystal classes. This table is useful in surveying the possible interpretations of symmetry data for a crystal whose crystal class and/or orientation are imperfectly known or are under discussion. Another arrangement of the same material is given in Table II. This is of service in quickly checking the crystal class of a crystal whose symmetry is presumably correctly known from other crystallographic investigations. It is apparent from Table II that the centrosymmetrical crystal class to which the crystal may be referred may be determined from, at most, about three appropriately chosen Weissenberg photographs.

### The Space Lattice Type.

#### Analytical and Geometrical Methods.

The determination of the crystal lattice type by the rotation or oscillation methods requires a blank reciprocal framework already available from other data (layer line spacing measurements). The reciprocal lattice is then reconstructed by the process of trial-fitting of the radial coordinates of each lattice point, as obtained from the photograph with the aid of a suitable scale, to integral points of the blank framework. The crystal lattice is then determined by the following rather roundabout procedure: The reciprocal lattice points present on the framework are indexed in terms of the framework coordinate system,



and some rule is sought which analytically expresses the systematic absence of framework points. Then, discarding the reciprocal lattice concept, the absent framework points are identified with, and regarded as, absent reflections from the *crystal* lattice, from which the crystal lattice type may be identified by reference to suitable tables. This is an analytical identification of the crystal lattice.

It is possible to determine the crystal lattice type by direct geometrical means, once the reciprocal lattice has been reconstructed from data obtained by any method whatever: rotation, oscillation or Weissenberg. The time taken in indexing and classifying absent framework points is thereby saved. The full benefit of the geometrical method, however, is only realized in the Weissenberg method, where it is unnecessary to reconstruct the reciprocal lattice (4). Weissenberg photographs give a level-by-level projection picture of the reciprocal lattice. The reciprocal lattice may therefore be identified by inspection of the photographs. To each reciprocal lattice there is a unique crystal lattice. It thus becomes possible to *see* a representation of the crystal lattice in the photographs and thus to determine it by sight.

### The Plane Net Patterns.

The possible Weissenberg patterns are the Weissenberg projections of the possible plane net patterns. The derivation of the possible patterns which can be formed by plane nets resolves itself into a problem of investigating the possible combinations of each of the 10 plane point-groups with two translations in the plane. There are several ways of doing this. A simple one is as follows: (See figures 11 A—25 A).

In plane point-group  $C_1$ , place a random point; no further points are generated and so no translation is implied. A second random point provides a total of only two points and therefore only one translation is implied; a third random point is necessary to supply the two translations of a plane net. Thus a parallelogram net in any position and orientation is consistent with  $C_1$ .

One point placed in  $C_2$  generates another point, implying one translation. It is necessary to supply another random point to imply the second necessary translation. Carrying out the indicated translations gives a parallelogram net with the origin at the center of a parallelogram. In this and the two following  $C_n$  groups, the special nature of the origin permits the location of an additional point at the origin without violating the original symmetry. There are no other special positions in  $C_n$  groups.

1.  $C_1, P$

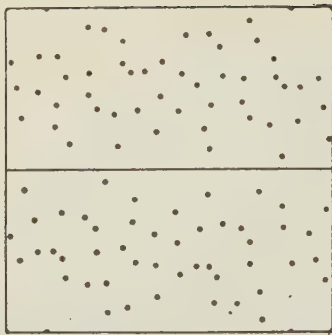


Fig. 11.

2.  $C_2, P$

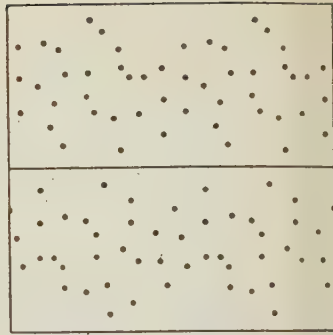


Fig. 12.

3.  $C_2, P$

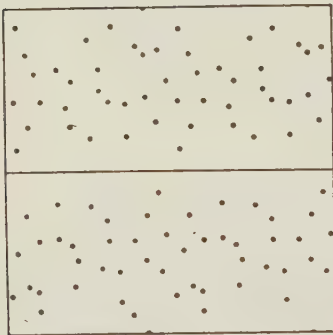


Fig. 13.

4.  $C_1, D$

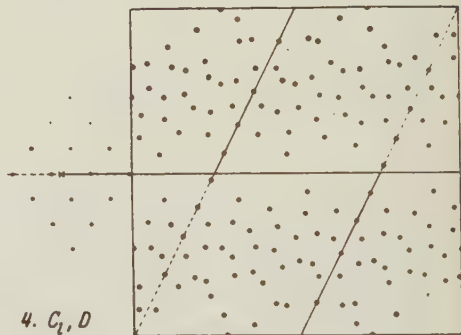


Fig. 14.

5.  $C_1, R$

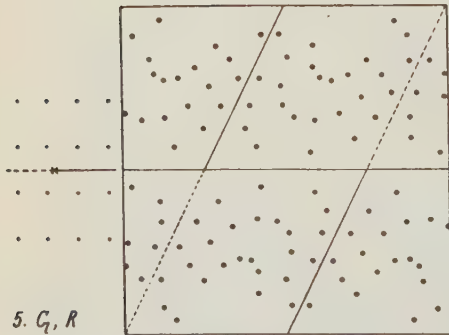


Fig. 15.

6.  $C_1, R$

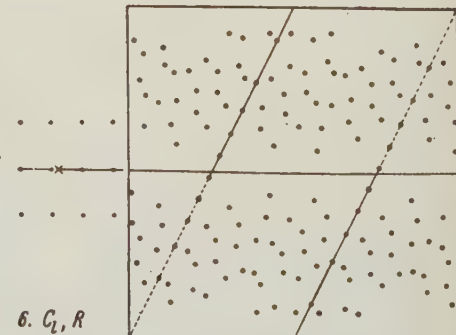


Fig. 16.

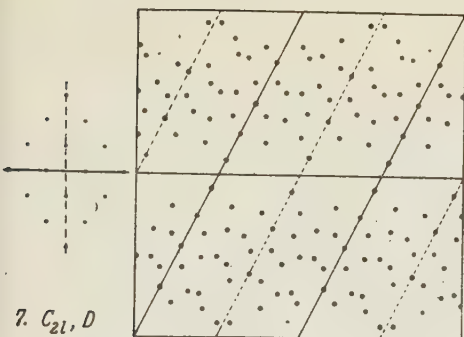


Fig. 17.

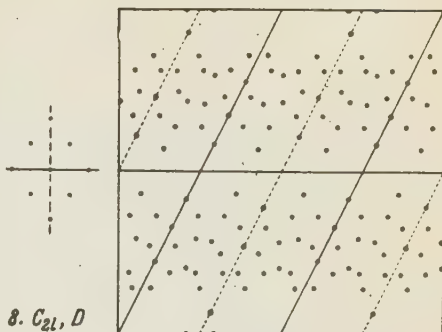


Fig. 18.

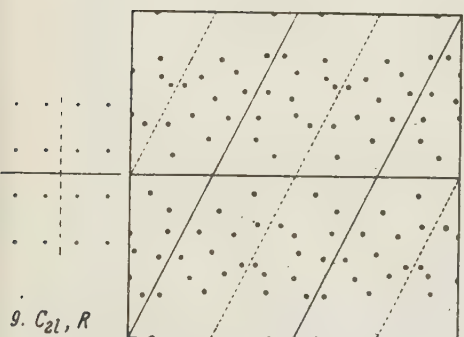


Fig. 19.

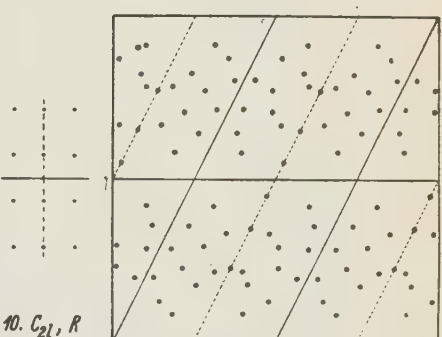


Fig. 20.

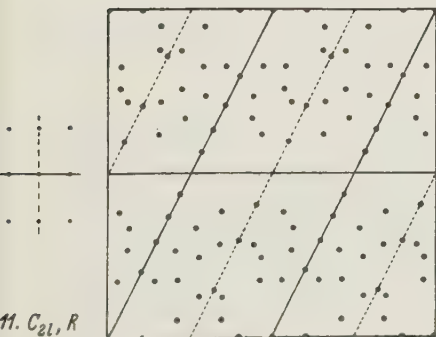


Fig. 21.

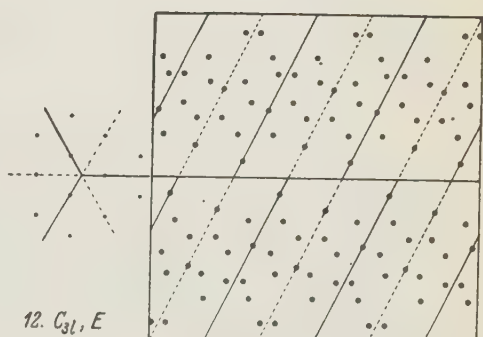


Fig. 22.

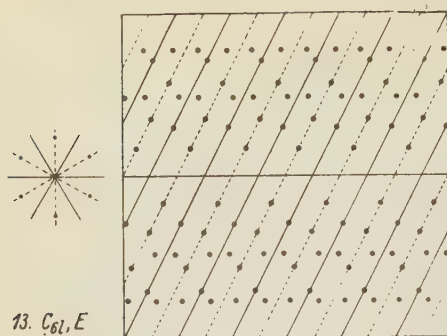


Fig. 23.

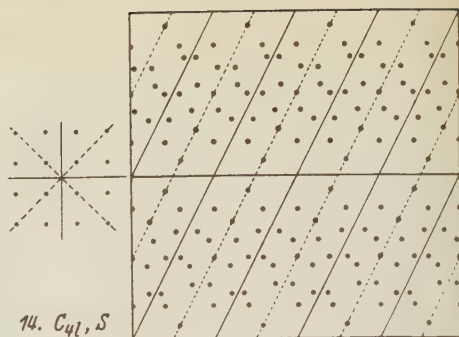


Fig. 24.

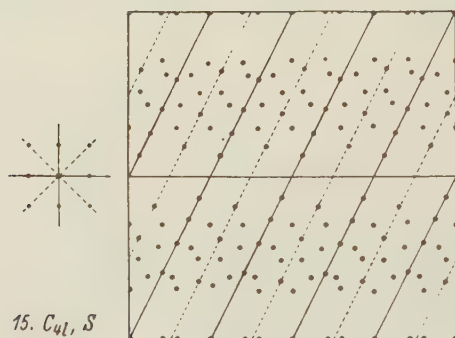


Fig. 25.

In  $C_2$ , this new point implies translations giving rise to a parallelogram net with a point at the origin, and therefore a second  $C_2$  net pattern.

One point in  $C_3$  generates three points, implying a trigonal or equilateral triangular net with the origin at the center of a triangle. Placing an additional point at the origin implies translations which generate a second equilateral triangular net pattern with a point at the origin.

One point in  $C_4$  generates four points, implying translations which generate a square net with the origin at the center of one of the squares. Placing an additional point at the origin implies translations which generate a second square net pattern with a point at the origin.

One point in  $C_6$  generates six points, implying translations which generate an equilateral triangular net with a point automatically at the origin.

Net patterns consistent with the  $C_{nl}$  groups may be easily derived by noting that the group  $C_{nl}$  has the subgroup  $C_n$ . The net unit of  $C_{nl}$



including the origin must therefore have at least the symmetry of the corresponding  $C_n$  net unit and have the further requirement of  $n$  symmetry lines.

Following this method, the patterns for  $C_1$  are derived from the pattern for  $C_1$  by requiring the latter to have a symmetry line through its unit containing the origin. A symmetry line must pass through a line of lattice points or halfway between two lines of points. The parallelogram unit of  $C_1$  can therefore acquire a symmetry line in only three ways: along an edge, along a diagonal, or halfway between edges. This results in patterns of 1) a rectangular net with the origin on a rectangle side, 2) a rhombus or diamond net with the origin on the diamond diagonal, 3) a rectangular net with the origin on a line halfway between parallel sides.

The only other possible net patterns consistent with this symmetry would be derived by placing an additional point on the symmetry line, which is the only special position. Inconsistent translations only fail to appear when new point occupies the cell center or the rectangle edge-center. No new net patterns arise in this way.

The plane point-group  $C_{2i}$  includes the subgroups  $C_2$  and  $C_1$ . The patterns for  $C_{2i}$  may therefore be derived by specializing the central unit of either of these groups by requiring it to also have the symmetry of the other. Starting with  $C_2$ , there are three possible cells, one with a point at the origin, one with the origin at the center of a parallelogram, and a third cell, chosen in a different way from the second net, with the origin at the center of a parallelogram side. Applying the symmetry line as above to these cells results in five net patterns: 1) a rectangular net with the origin at the center of a rectangle, 2) a rectangular net with the origin at the center of one of the sides of a rectangle, 3) a rectangular net with the origin at one of the lattice points, 4) a diamond net with the origin at the center of one of the diamonds, 5) a diamond net with the origin at a lattice point. New net patterns do not arise by placing additional points on permissible points of the special positions.

The plane point-group  $C_{3i}$  includes subgroups  $C_3$  and  $C_1$ . The patterns of the group  $C_3$  must therefore be derivable from the two equilateral net patterns of  $C_3$ , specialized to include the three symmetry lines. These net patterns, however, already contain the symmetry lines, and the symmetry lines of the group  $C_{3i}$  simply fix the orientation of the nets in one of two possible positions differing by a  $60^\circ$  (or  $180^\circ$ ) rotation.

In the same manner, the plane point-group  $C_{4i}$  may have the two

net patterns of  $C_4$ , but each with two possible fixed orientations differing from one another by  $45^\circ$ .

$C_{6l}$  similarly may have the equilateral net of  $C_6$ , with the orientation fixed to two possible positions differing by  $30^\circ$  from one another.

The last five patterns are geometrical duplicates of patterns generated in less symmetrical plane point-groups. There are therefore 15 possible distinct plane net patterns and accordingly 15 possible Weissenberg patterns. It will be observed that each of the patterns is based on one of the five possible two-dimensional translation groups with the origin at a possible special symmetry position. Location of the origin in all possible symmetry positions of each plane lattice is covered in the above derivation. The 15 possible Weissenberg patterns are listed in Table III, illustrated in Figures 11—25, and their distribution among the plane point-groups and plane lattices indicated in Table IV.

#### The Weissenberg Equi-inclination Projections of the Plane Net Patterns.

The Weissenberg equi-inclination projections of the plane net patterns are illustrated in Figures 11B—25B. They can easily be distinguished from one another by inspection on the basis of 1) the symmetry of the spot positions, 2) the plane lattice type, and 3) the position of the plane point-group origin (the rotation axis) in the unit containing the origin.

The first step in the identification of the plane net pattern on the Weissenberg photograph is to determine the plane point-group of the pattern as already discussed on pages 257—264. For each plane point-group there are a very limited number of plane lattices, as indicated in Table III. Thus, for  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_{3l}$ ,  $C_4$ ,  $C_{4l}$ ,  $C_6$  and  $C_{6l}$ , there is only one possible plane lattice each;  $C_l$  and  $C_{2l}$  may both be referred to either of two lattices, diamond or rectangular. The following discussion will incidentally indicate the method of easily distinguishing between these.

It has been brought out in the foregoing section that the spot position patterns required for  $C_3$ ,  $C_4$  and  $C_6$  cannot be further specialized for  $C_{3l}$ ,  $C_{4l}$  and  $C_{6l}$  respectively. So far as spot positions are concerned, these patterns have the symmetry of the latter groups containing lines of symmetry. It is convenient to discuss the 15 possible patterns in terms of this position symmetry alone, disregarding, for this purpose, the possible quality (intensity) non-equivalence of the spots. For this reason, the symmetry lines have been drawn in the figures, but it should

Table III. The 15 possible Weissenberg Patterns.

Plane point-group of lattice level	Plane lattice type	Position of origin in central unit	Pattern Number	Figure	Position of Center Line of Film in Lattice Sequences
$C_1$	$P$	random	1	44	At random in all central lattice line sequences.
	$P$	halfway between lattice points at lattice point	2	42	At $\frac{1}{2}$ spacing in all central lattice line sequences.
	$P$		3	43	Included in all central lattice line sequence.
$C_1$	$D$	along diagonal	4	44	At random along symmetry line sequence.
	$R$	along line halfway between rectanglesides	5	45	Symmetry line not a lattice line
	$R$	along side	6	46	At random along symmetry line sequence.
$C_{2i}$	$D$	at diamond center	7	47	At $\frac{1}{2}$ spacing in both symm. line sequ. (and all central lattice line sequ.).
	$D$	at lattice point	8	48	Included in both symm. line sequ. (and all central lattice line sequ.).
	$R$	at rectangle center	9	49	Neither symmetry line a lattice line, at $\frac{1}{2}$ spacing in all central lattice line sequences.
	$R$	halfway along rect-angle sides	10	20	At $\frac{1}{2}$ spacing in one symmetry line sequence, other symmetry line not a lattice line.
	$R$	at lattice point	11	24	Included in both symm. line sequ. (and all central lattice line sequ.).
$C_{3i}, C_3$	$E$	at triangle center	12	22	At $\frac{1}{3}$ in one symm. line sequ., at $\frac{2}{3}$ in other symmetry line sequence.
	$E$	at lattice point	13	23	Included in both symm. line sequ. (and all central lattice line sequ.).
$C_{4i}, C_4, C_{2i}, C_2$	$S$	at center of square	14	24	At $\frac{1}{2}$ spacing in one symm. line, other symm. line not a lattice line.
	$S$	at lattice point	15	25	Included in both symm. line sequ. (and all central lattice line sequ.).

Heavy type indicates position symmetry of level pattern

$P$  = parallelogram net  
 $D$  = diamond net  
 $R$  = rectangular net  
 $E$  = equilateral triangular net  
 $S$  = square net.

Table IV. Distribution of possible Weissenberg patterns.

Plane Point-Group of Photograph	P	Plane Lattice D	Basis of Pattern R	S	E	Totals
<i>C</i> <sub>1</sub>	1					1
<i>C</i> <sub>2</sub>	2					2
<i>C</i> <sub>1</sub>		1	2			3
<i>C</i> <sub>2i</sub>		2	3			5
<i>C</i> <sub>3i</sub> , <i>C</i> <sub>3</sub>					2	2
<i>C</i> <sub>4i</sub> , <i>C</i> <sub>4</sub>				2		2
<i>C</i> <sub>6i</sub> , <i>C</i> <sub>6</sub>					(1)	(1)
Totals	3	3	5	2	2	15

Heavy type indicates position symmetry of photograph.

Table V. Plane Lattice Stacks.

Space line-group symmetry of stack	Stack designation	Stack description Net	Displacement projected on net plane
<i>C</i> <sub>1</sub>	1	<i>P</i>	$mt_1 + nt_2$
<i>C</i> <sub>2</sub>	2	<i>P</i>	0 + 0
	3	<i>P</i>	$\frac{1}{2}t_1 + \frac{1}{2}t_2$
<i>C</i> <sub>3</sub>	4	<i>D</i>	$mt_1 + mt_1$
	5	<i>R</i>	$mt_1 + 0$
	6	<i>R</i>	$mt_1 + \frac{1}{2}t_2$
<i>C</i> <sub>2v</sub>	7	<i>D</i>	0 + 0
	8	<i>D</i>	$\frac{1}{2}t_1 + \frac{1}{2}t_1$
	9	<i>R</i>	0 + 0
	10	<i>R</i>	$\frac{1}{2}t_1 + 0$
	11	<i>R</i>	$\frac{1}{2}t_1 + \frac{1}{2}t_2$
<i>C</i> <sub>3v</sub> , <i>C</i> <sub>3</sub>	12	<i>E</i>	0 + 0
	13	<i>E</i>	$\frac{1}{3}t_1 + \frac{1}{3}t_1$
<i>C</i> <sub>4v</sub> , <i>C</i> <sub>4</sub>	14	<i>S</i>	0 + 0
	15	<i>S</i>	$\frac{1}{2}t_1 + \frac{1}{2}t_1$
<i>C</i> <sub>6v</sub> , <i>C</i> <sub>6</sub>	12	<i>E</i>	0 + 0

be understood that the pure rotor groups are referable to the same position patterns.

It follows from the projection transformation (1) that an  $n$ -sided polygon on a reciprocal lattice level projects as an  $n$ -sided polygon in the Weissenberg projection. The transformation includes a distortion such that a pair of lines normal to one another, one a central line (including the origin or rotation axis), becomes a pair of lines inclined an angle  $\nu$  to one another. A polygon containing a symmetry line therefore



appears on the Weissenberg projection as a polygon containing a symmetry line and subsequently sheared until a line joining the reflected equivalent points make an angle  $\nu$  with the projected symmetry line. The line joining reflected equivalent points is therefore parallel to the center line of the film. The transformation also includes a distortion which spreads points near the origin due to the larger angle they subtend, and stretches the radial distance between points near the edges of the film due to the rapid variation of  $\varphi$  with  $\xi$  in this region. In the region roughly  $\frac{1}{3}$  or  $\frac{1}{2}$  way from the center to the edge of the film, these distortions are not serious and a reasonably undistorted projection of the polygon may be recognized, sheared Weissenberg-fashion as described above. It is a relatively easy matter to pick out four neighboring spots in this region and recognize the plane lattice unit.

The relation of the symmetry line, if present, to the lattice unit is important. If the lattice is diamond (or triangular), a sheared diamond unit in the region of the symmetry line, with the latter along a diagonal, is plainly discernable. If the lattice is rectangular (or square), the sheared rectangle with the symmetry line between sides, or two rectangles symmetrically linked on each side of the common symmetry and lattice line, is discernable.

The location of the position of the origin in the net, listed in the third column of Table III, is the final step in determining the pattern type. The origin, which corresponds with the rotation axis, appears as the center line in the projection. It may be purposely recorded by a short exposure of the direct beam on the actual film. The position of the origin in the net is easily determined in the case of the nets containing lattice point symmetry lines. The origin can have only three special positions on a lattice line: at a lattice point, halfway between lattice points, or completely at random<sup>1</sup>). In the first case, the normal  $Z$  spacing sequence of spots along the symmetry line includes the center line; in the second case, the center line halves the normal spacing sequence between the two central spots; and in the third case, the two center-most spots on either side of the center are a different  $Z$  distance from the center line. These criteria for the various patterns are included in the last column of Table III.

It should be observed that the recognition of the Weissenberg patterns by the strict application of the criteria just given presupposes the non-absence of spots on the film due to fortuitous combinations

1) Except in the equilateral triangular net, where it may be at a lattice point, or  $\frac{1}{3}$  or  $\frac{2}{3}$  along the space between lattice points.

of atom parameters and/or scattering powers. It is well to check the possibility of such absent spots in the general regions of important central lattice lines (for example, symmetry lines) before applying the criteria. This can usually be done easily by following the important non-central lattice line curves on the film in the region of important central lattice lines. Missing spots can ordinarily be detected by this simple inspection, and their places indicated on the film by rings.

### The Plane Net Stacks.

If to the two translations,  $t_1 + t_2$ , of any net pattern there be added a third non-coplanar translation,  $t_3$ , the pattern will be indefinitely repeated in space, i. e., a space lattice will result. In other words, plane lattice patterns may be stacked in space to form space lattices. The above derivation of space lattices indicates that plane lattice patterns may be stacked to form space lattices provided:

- (1) Identical lattices are stacked in parallel position.
- (2) The stacking intervals are all equal.
- (3) The shear displacements between corresponding points of neighboring levels are identical.

The possible kinds of symmetrical lattice stacks may be easily investigated by making use of the possible crystallographic symmetries of space about a line, which in this case is the common normal to the plane lattice sheets. These are the 10 space line-groups previously introduced in connection with the plane point-group stacks, page 260. Each space line-group may have lattice stacks composed of the permissible stacking combinations of the plane net patterns of corresponding plane symmetry. These are illustrated in Figure 26 and derived as follows:

There is only one type of pattern corresponding with plane point-groups  $C_1$ . Hence this pattern may only be stacked with itself to produce a staggered stack of parallelograms.

Two patterns are possible in  $C_2$ , both parallelogram nets, one with a lattice point at the origin and another with a parallelogram center at the origin. In space line-group  $C_2$ , one may start with the first pattern for the zero level and take the same pattern again for the first level. The translation  $t_3$  being thus established, all succeeding levels are then the same, and there results a stack of coincident parallelogram nets as seen along the line-group line. Or, the first level may be taken as the second possible pattern. The projected pattern displacement per level is  $\frac{1}{2}t_1 + \frac{1}{2}t_2$ , which brings the second level into a position corresponding

with the zero level. This results in a parallelogram-centered alternating stack. Combining the second plane pattern with itself gives a stack geometrically identical with combining the first pattern with itself. No further stacking arrangements are therefore possible in this space

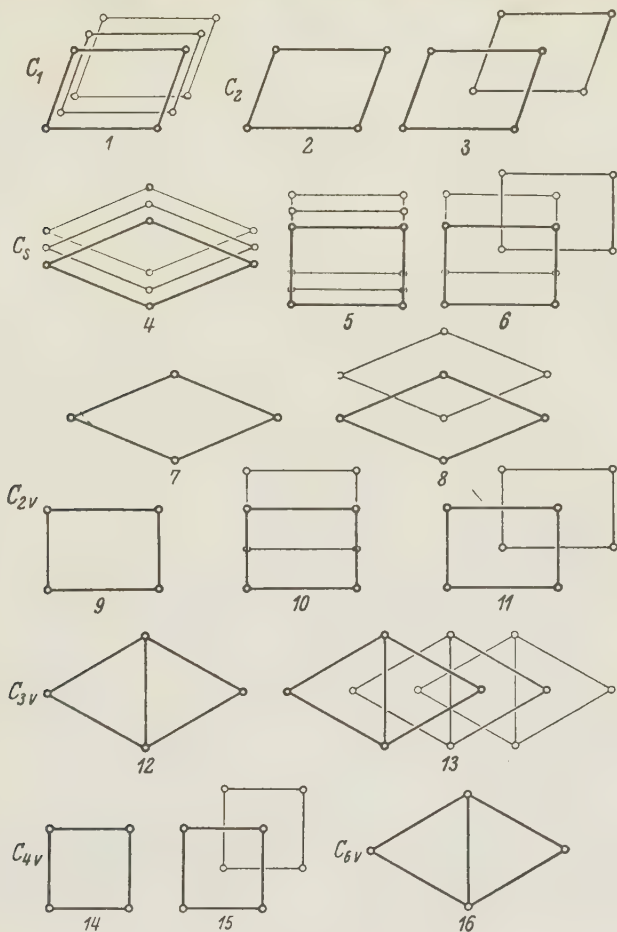


Fig. 26.

line-group (except by the alternative choice of the parallelogram cell, which results in no new point-distributions).

In the line-group  $C_s$  there may be stacks resulting from permissible combinations of  $C_1$  patterns. There are two types of units in  $C_1$ : diamond and rectangle, each of which may be combined only with itself. Since

there is only one kind of diamond pattern, it can be combined only with itself. Given a general projected displacement, consistent with the symmetry of  $C_i$ ; namely,  $mt_1 + mt_1$ , this generates a staggered diamond stack.  $C_i$  has two kinds of rectangle patterns, one with the symmetry line along a side and the other with the symmetry line along the middle between sides. Two combinations of these are possible: the staggered rectangle, and the center alternating rectangle.

The other possible combinations for the other space line-groups may be developed following the lines indicated above. There results, from these considerations, 15 possible distinct plane-net stacks. These are tabulated in Table V and illustrated in Figure 26.

### Space Lattices.

The plane net stacks may be distributed among the crystal classes on the following basis: Since translations are centrosymmetrical, the stacks are centrosymmetrical; hence they can have point-position symmetries no lower than those of the centrosymmetrical crystal classes.  $C_i$ ,  $C_{2h}$ ,  $V_h$ ,  $C_{4h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $T_h$ ,  $O_h$ ,  $C_{3i}$ ,  $D_{3d}$ ,  $C_{6h}$ ,  $D_{6h}$ . The space nets of each of these crystal classes are stacks of plane lattices specialized by the several space requirements of symmetry of the class.

Thus the space point-group  $C_{2h}$  has the symmetry of the line-group  $C_2$  along the symmetry axis. Hence it can be based on only one of two lattice stacks as seen from this aspect: the coincident parallelogram net, 2, or the parallelogram-centered alternating net, 3. Seen along the symmetry plane,  $C_{2h}$  can only be based on the  $C_s$  stacks. These are two aspects or projections of the same space nets. From these it follows that only simple and body-centered (= end-centered, = face-centered) lattices are possible for this class.

In a similar manner, the distribution of plane net stacks may be made among all the centrosymmetrical classes. Table VI indicates the distribution along axial directions of the centrosymmetrical classes.

### Reciprocal Relations.

There are several important reciprocity relations which are either so simple as not to have received discussion in abstract form, or which are known implicitly from other treatments, which now require brief mention because they have very practical application in the geometrical interpretation of Weissenberg photographs. These concern the relationship between plane reciprocal lattices and space reciprocal lattices.



Table VI. Distribution of Reciprocal Plane Lattice Stacks among Axial Directions of Centrosymmetrical Crystal Classes.

Centro-sym-metrical Crystal Class	Space line-group along				Possible Reciprocal Plane-Lattice Stack-ing Combinations				Reciprocal Lattice Type
	[100]	[040]	[004]	[444]	[100]	[040]	[004]	[444]	
$C_i$	$C_1$	$C_1$	<u><math>C_1</math></u>		1	1	<u>1</u>		simple triclinic
$C_{2h}$	$C_s$	<u><math>C_2</math></u>	$C_s$		5	<u>2</u>	5		simple monoclinic
					6	<u>3</u>	6		body-centered monoclinic
$V_h$	$C_{2v}$	$C_{2v}$	<u><math>C_{2v}</math></u>		10	10	<u>7</u>		base-centered orthorhombic
					8	8	<u>8</u>		face-centered orthorhombic
					9	9	<u>9</u>		simple orthorhombic
					(10	7	<u>10</u>		end-centered orthorhombic)
					11	11	<u>11</u>		body-centered orthorhombic
$C_{4h}$	$C_v$	$C_v$	<u><math>C_4</math></u>		(5	5	<u>14</u> )		simple tetragonal
	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$C_4$		9	9	<u>14</u>		
					(6	6	<u>15</u> )		body-centered tetragonal
					11	11	<u>15</u>		
$D_{4h}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$	<u><math>C_{4v}</math></u>		9	9	<u>14</u>		simple tetragonal
					11	11	<u>15</u>		body-centered tetragonal
$C_{3i}$	$C_2$	$C_2$		<u><math>C_3</math></u>	(1	1		<u>13</u> )	rhombohedral hexagonal
	$C_s$	$C_s$		$C_{3v}$	4	4		<u>18</u>	
	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$C_{6v}$		10	10	<u>12</u>		
$D_{3d}$	$C_s$	$C_s$		<u><math>C_{3v}</math></u>	4	4		<u>18</u>	rhombohedral
	$C_s$	$C_s$	$C_{3v}$		10	10	<u>12</u>		hexagonal
$C_{6h}$	$C_s$	$C_s$	<u><math>C_6</math></u>		(5	5	<u>12</u> )		hexagonal
	$C_{2v}$	$C_{2v}$	<u><math>C_{6h}</math></u>		10	10	<u>12</u>		
$D_{6h}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$	<u><math>C_{6h}</math></u>		10	10	<u>12</u>		hexagonal
$T_h$	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$	<u><math>C_3</math></u>					simple cubic
	$C_{4v}$	$C_{4v}$	$C_{4v}$	<u><math>C_{3v}</math></u>	14	14	14	<u>13</u>	
					15	15	15	<u>13</u>	
					15	15	15	<u>13</u>	body-centered cubic
$O_h$	$C_{4v}$	$C_{4v}$	$C_{4v}$	$C_{3v}$	14	14	14	<u>13</u>	simple cubic
					15	15	15	<u>13</u>	face-centered cubic
					15	15	15	<u>13</u>	body-centered cubic

Principal axis underlined. Heavy type indicates position symmetry.

Fundamental to these relationships are several simple projection theorems:

1. The projection of a linear lattice on a plane normal to its translation vector is a point.

2. The projection of a plane lattice on a plane normal to a rational lattice line is a linear lattice. This follows easily by regarding a plane lattice as composed of "stacks" of coplanar, equally spaced linear lattices, all parallel to the rational direction (in the same way that space lattices were treated as stacks of plane lattices, pages 274).

3. The projection of a space lattice on a plane normal to a rational lattice line is a plane lattice. This follows by regarding a space lattice as a stack of plane lattices as previously discussed (pages 274), the rational lattice direction in this case being the common rational direction in each of the plane lattices. Each of the plane lattices projects according to 2. as a linear lattice, and since the displacements of the plane lattices from neighbors is a constant, the projection of the displacements, and therefore the displacements of the linear lattices, is a constant. Consequently the set of linear lattices in the projection constitutes a plane lattice.

4. From the above theorems, it follows that the reciprocal of the planes in a zone,  $(uvw)$ , of a space lattice is the same as the reciprocal of the projection of the space lattice on a plane normal to the zone  $[uvw]$ . This relationship affords a simple method of dealing with space lattices by means of the reciprocal plane lattices available in the Weissenberg projections.

5. To each zone,  $[uvw]$ , in the primary lattice, there corresponds a zero level plane,  $(uvw)$ , in the reciprocal lattice. From the stack concept developed on pages 274, it follows that all the other parallel levels in the reciprocal lattice are of the same net character.

From the definition of a reciprocal lattice, it can be easily shown that the reciprocal of a plane net, whose unit is a parallelogram with edges in the ratio  $a:c$  and making an angle  $\beta$  with one another, is a parallelogram net with corresponding sides in the ratio  $c:a$  and making an angle  $180^\circ - \beta$  with one another. From symmetry considerations, it follows that 1) the reciprocal of a diamond net whose sides make an angle  $\beta$  with one another is another diamond net whose corresponding sides make an angle  $180^\circ - \beta$  with one another, 2) the reciprocal of an equilateral triangular net is another equilateral triangular net rotated  $30^\circ$  from the original, 3) the reciprocal of a rectangular net of side ratio

$a:c$  is a second, parallel, rectangular net of side ratio  $c:a$ , and that, 4) the reciprocal of a square net is a second, parallel, square net.

It is important to emphasize the fact that the reciprocal relations of lattices are based on reciprocity of sheeting period, not identity period. This means that, regardless of the way the cell is chosen, the identity period of the reciprocal cell is the reciprocal of the projection of *one translation* of the sheeting period. In the determination of the unit of the symmetrical cells, of which the rectangle and diamond may be taken as general examples, it is especially important to avoid confusion on this point. Thus, because of the symmetrical nature of the diamond unit, its diagonals, rather than its translations and the angle between them, are customarily used as standard identity periods. The diagonals are two sheeting periods or translations, as indicated in Figure 27. In the case of the rectangle, the sides of the unit are the standard identity periods. This identity period is a single sheeting period or translation (Figure 27).

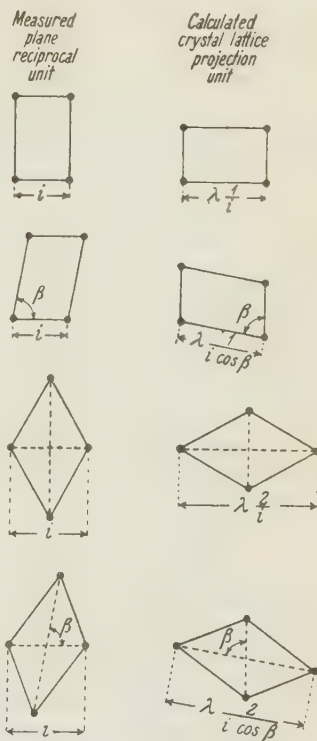


Fig. 27.

### Determination of Unit Cell Dimensions.

From the principles discussed in the previous section, the dimensional relations between reciprocal space lattices may easily be found. These are indicated in Figure 28 for the reciprocals of a simple lattice, an end-centered lattice, a face-centered lattice, and a body-centered lattice. The illustrations are drawn for orthorhombic lattices; they may be immediately specialized for more symmetrical lattices and the ways in which they must be somewhat generalized for monoclinic lattices is obvious. The four types have no significance for the triclinic system, where only a simple cell is necessary.

Figure 28 incidentally indicates that the reciprocal of a simple lattice is a simple lattice; that the reciprocal of a base-centered lattice is a base-centered lattice; that the reciprocal of a face-centered lattice

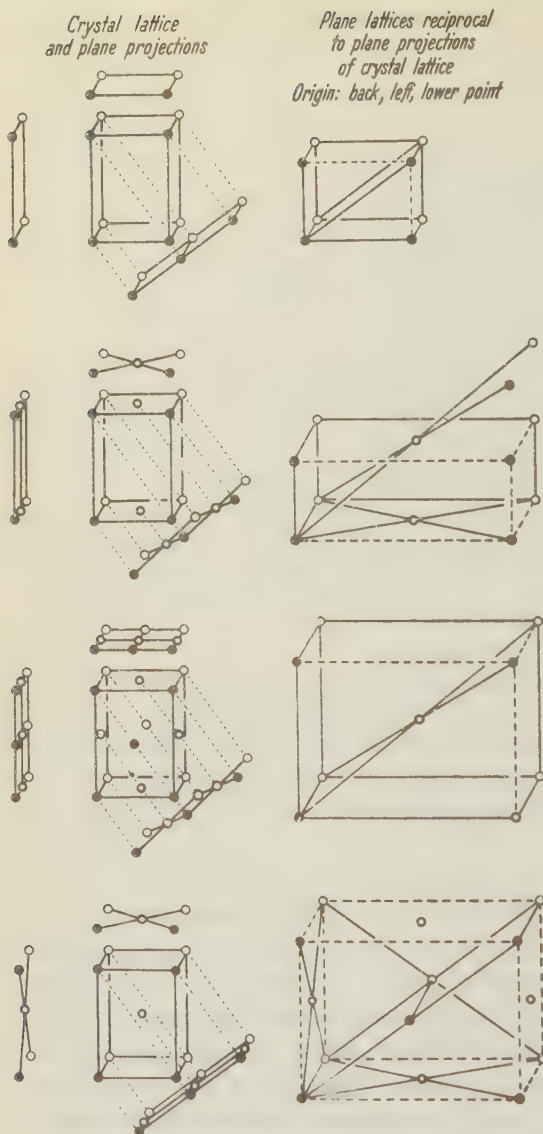


Fig. 28.

is a body-centered lattice and that the reciprocal of a body-centered lattice is a face-centered lattice. These reciprocity relationships have been derived by Ewald (5) by vector methods. They are of highest importance in the present discussion.

From the relations indicated in Figure 28, it is easy to determine the dimensions of the space lattice directly from the dimensions of the reciprocal plane translation units of several Weissenberg photographs. There are a number of ways of doing this. Probably the best plan is to first obtain an approximate set of axial dimensions of the space lattice and subsequently refine them. One approximate dimension may come from the layer line spacing of one rotation photograph, the other two from the net dimensions of the first layer line Weissenberg phot-

ograph of this same axial rotation. Directions for determining the axes of certain important cases may now be given:

*Crystals referable to orthogonal axes; typical case: orthorhombic crystal.* Select an axis for rotation, say the *c* axis for sake of definiteness.



Obtain a rotation photograph. The layer line spacing gives the approximate length of the  $c$  axis directly (6). Obtain first and second layer Weissenberg photographs. These give the pattern of the (001) layers of the reciprocal lattice. The shape and positions of the unit of the patterns, as discussed on pages 270—276, give the space lattice type and its orientation. The possible characteristics of the second layer pattern are indicated by the net stacks under  $C_{2v}$ , Figure 26. In the illustrations, the heavy unit represents the even layer pattern, one point of which includes the origin (center line on the film). If the first layer pattern also has a point at the origin according to the criteria given in Table III, (i. e., first and second layer patterns are identical), the cell is simple or  $C$ -centered (rotation axis [001]) according as the pattern is rectangular or diamond. Otherwise the reciprocal space lattice cell is face-centered, if diamond, or  $A$ -,  $B$ -, or body-centered, if rectangular. The centering is  $A$ -,  $B$ -, or body-centered according as the  $b$ ,  $a$ , or both  $a$  and  $b$  lattice lines are missing on the first layer film. All these criteria may be obtained by reference to the illustrations of plane lattice stacks, Figure 26, together with the criteria of plane patterns, Table III, and illustrations of plane patterns, Figures 14—25.

The diagonals of the diamond, if the pattern is diamond, or the sides of the rectangle, if the pattern is rectangular, appear along the symmetry lines. These spacings are measured by means of the  $Z$  scale. From these measurements, reference to Figures 27 and 28 will indicate the procedure for the calculation of the edges of the unit cell.

Layer line spacings give notoriously inaccurate values. Similarly, the pattern unit dimensions for  $n$ -layers involves the inclination angle,  $\beta$ , and must be taken from the  $Z$  scale, which is not too accurate a method. These preliminary dimensions are therefore best refined by fitting them to spacings obtained by direct measurements of highest order pinacoid reflections appearing on two zero-layer Weissenberg photographs. These zero-layer measurements are translated into cell dimensions by means of the customary Bragg relation, in the form (1):

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta'} = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\varphi}{2}} = \frac{\lambda}{2 \sin \left( \frac{360 \xi_w}{4 \pi r_F} \right)} = \frac{\lambda}{2 \sin \left( \frac{360 Z \sin \nu}{4 \pi r_F} \right)}.$$

In this instance, the order of reflection,  $n$ , is unknown, but is not necessary. The  $d/n$  calculated as above is simply multiplied by trial integral  $n$ 's until a value of  $d$  is arrived at which is approximately equal to the approximate cell spacing derived from the 2nd layer pattern. This refined value of  $d$  is retained.

*Monoclinic crystal:* In the case of a monoclinic crystal, the preferable procedure is to first investigate the (010) layers of the reciprocal lattice in order to fix the unit. Accordingly, the crystal is set up for  $b$ -axis rotations. The unit cell spacing along the  $b$ -axis is given approximately by the  $b$ -axis rotation, layer line spacing (6). The simplest (010) plane reciprocal net is chosen by selecting from the 2nd level, [010], Weissenberg photograph the two central lattice lines of shortest  $Z$  spacing. The  $Z$ -spacings of these two lattice lines give the shortest reciprocal cell axes, and their  $\omega$  separation gives the angle  $\beta$  between the axes.

Comparison of first and second level patterns indicates the lattice type. If they are identical, the unit cell is primitive, otherwise the lattice is end- or body-centered. In this case, the centered translation can be identified by superposing the first and second layer films. The lattice levels then correspond to one of the plans illustrated in Figure 29. It will be observed that in case the unit cell is end-centered, one of the two central lattice lines of shortest spacing chosen for the cell axes in the second layer photograph, will have its spacings halved by the spots of the first layer photograph. This identifies the centered translation. The other central lattice line of shortest spacing is absent on the first layer film.

In case both axial central lattice lines of the second layer film correspond with absent lines on the first layer film, the reciprocal space lattice is body-centered with the cell chosen. If the reciprocal lattice is body-centered, the crystal lattice is face-centered. Face-centered lattices are quadruply primitive and it is customary to refer monoclinic crystals to the simpler doubly primitive units, hence it is desirable to select a reciprocal cell which will make the crystal lattice body-centered, i. e., a face-centered reciprocal cell.

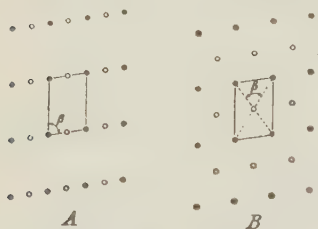


Fig. 29.

This can be done on the films as illustrated in Figure 29, by considering the unit chosen, as diamond-like. The diagonals of this diamond are the central lattice lines on the first-layer film whose central spots are closest to the center line of the film.

The reciprocal plane cell axes are easily calculated by reference to Figure 27, and with the aid of the relations indicated in Figure 28, the dimensions of the unit cell may be obtained. These measurements ought to be refined by measurements of pinacoid reflections, as mentioned under orthorhombic crystals.

*Triclinic crystals:* The centered lattices have no significance in triclinic crystals, and its two space groups cannot be distinguished by diffraction methods. The interpretation of Weissenberg photographs of triclinic crystals is essentially a matter of selecting the simplest cell. This is best done by actually reconstructing several cells of adjacent levels by the method already described (4). The selection of the cell has already been treated by Tunell (7) and also Barth and Tunell (8).

*Alternative procedures:* A large number of alternative procedures in the determination of the lattice type and dimensions are possible. Thus, the crystal may be rotated about any possible crystallographic axis. Successive Weissenberg layer patterns may be readily identified from the discussion on pages 270—274 and Table III. The layer succession is always one of the possible lattice stacks illustrated in Figure 26 and tabulated in Table V. From this sequence, the lattice may be identified with the aid of Table VI. Dimensions may be readily calculated as indicated in Figures 27 and 28.

If the zero and first layer units are the same, indicating no characteristic glide planes or screw axes, the zero layer photograph may substitute for the 2nd layer photograph mentioned above.

### The Space Group.

The determination of the space directly from Weissenberg photographs by the geometrical method is relatively easy. It also has the advantage that the method of derivation automatically leads to the space group symbol in the new orientation notation.

The space group may have translations characteristic of the group, in addition to the translations implied by the coincidence operations of the space lattice itself. These are included in characteristic glide planes and screw axes.

### Glide Planes.

The effect of a glide plane is to produce an enantiomorphous point halfway between translation equivalents of the same point, on the other side of the glide plane. From the geometry of reflection it follows that these three non-colinear points project on the glide plane as three identical, non-enantiomorphous, colinear points separated by two equal spaces. The projection on the glide plane of a glide in the direction of a translation is therefore a second translation in the same direction and of half the magnitude of the first. It follows that the projection on the glide plane of a lattice plus a glide is a plane lattice, which is a

duplicate of the plane projection of the space lattice alone except that the translation in the glide direction is halved. Because of the general nature of the distance between the material components of the physical lattice and the glide plane, and the general non-equivalence of the glide equivalents as projected on any plane except the glide plane, the projection of a lattice containing a glide plane, on any plane normal to a rational direction, except the glide plane, consists of a pattern whose identity periods are the normal lattice projection for that direction.

All levels of the lattice reciprocal to one lacking characteristic glide planes are identical plane lattices, as discussed on page 274. If the primary lattice contains characteristic glide planes, it follows, from what has been said, that the zero level, reciprocal to the projection on the glide plane, contains certain reciprocal halved translations. Every non-zero-level ( $n$ -level) parallel to this zero-level, however, consists of points also contained in zero-levels of other index ( $uvw$ ). These zero-levels of other index ( $uvw$ ) are normal to other rational directions  $[uvw]$ , which, according to the above discussion, contain normal translations. It follows that the  $n$ -levels of the reciprocal lattice contain the reciprocals of the normal lattice translations, while the zero-level of the reciprocal lattice parallel to the glide plane contains the reciprocals of the glide translations. The existence of a glide plane is therefore revealed as recip-

Crystal lattice projection unit on glide plane and glide-equivalent points (open circles)	Reciprocal unit of zero level parallel to glide plane + = additional lattice points on $n$ -levels	Glide plane interpretations for various crystal lattice types					
		P	A	B	C	I	F
		$a$ ( $b, c$ )	$a$	$b$	$c$		
		$n$					$d$
			$b=c$	$c=a$	$a=b$	$a$ ( $b, c$ )	

Fig. 30.

rocal halved translations in the zero-level of the reciprocal lattice parallel to the glide plane, as compared with the parallel  $n$ -levels. Even-layers form the most convenient comparison standard because they are duplicates of the zero-level minus a possible glide. The direction of the glide is indicated on the same film by the direction of the reciprocal halved translation.

Having selected a



plane projection cell, there are only two kinds of gliding directions: in the direction of a cell side or a cell diagonal. The distribution of possible glide directions among the possible lattice types is given in Figure 30. The illustration is given for plane lattice patterns of cell symmetry  $C_{2v}$ , which includes only rectangular and diamond cell shapes. It is convenient to regard all plane lattice cells as rectangle-like or diamond-like. Thus, one may think of these cells slightly distorted or generalized to become rectangle-like and diamondlike parallelograms, or specialized to become squares of  $0^\circ$  orientation and  $45^\circ$  orientation respectively. Figure 30 may then be easily extended to these other cell types. The symbols of Figure 30 are in the new orientation notation:

( $m$  = glide plane with glide component  $a$ , or  $b$ , or  $c$ )

$a$  = glide plane with glide component  $a/2$

$b$  = glide plane with glide component  $b/2$

$c$  = glide plane with glide component  $c/2$

$n$  = glide plane with glide component  $a/2 + b/2$  or  $a/2 + c/2$  or  $b/2 + c/2$

$d$  = glide plane with glide component  $a/4 + b/4$  or  $a/4 + c/4$  or  $b/4 + c/4$

### Screw Axes.

Translations other than lattice operations may also be introduced into the space lattice complex by means of screw axes. The possible screw axes have the following characteristics:

	symbol	translation in terms of unit cell length
2-fold	(2	1)
	$2_1$	$\frac{1}{2}$
3-fold	(3	1)
	$3_1$	$\frac{1}{3}$
	$3_2$	$\frac{2}{3} =  \frac{1}{3} $
4-fold	(4	1)
	$4_1$	$\frac{1}{4}$
4-fold	$4_2$	$\frac{2}{4} = \frac{1}{2}$
	$4_3$	$\frac{3}{4} =  \frac{1}{4} $
6-fold	(6	1)
	$6_1$	$\frac{1}{6}$
	$6_2$	$\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$
	$6_3$	$\frac{3}{6} = \frac{1}{2}$
	$6_4$	$\frac{4}{6} = \frac{2}{3} =  \frac{1}{3} $
	$6_5$	$\frac{5}{6} =  \frac{1}{6} $

The combination of a screw axis and a set of lattice translations generates a collection of points which project on the screw axis as a linear lattice of translation equal to the pitch of the screw. Including the special case of a rotation axis, this translation is 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ , or  $\frac{1}{6}$  times that of the axial identity period of the unit cell. Points generated by lattice translations of the centered lattices also project on axial directions to form a linear lattice whose translation is 1 or  $\frac{1}{2}$  (or  $\frac{1}{3}$  in the case of the rhombohedral lattice) times that of the axial identity period of the unit cell. The projection of the screw complex on any other rational direction generates a pattern whose identity period is that of the lattice projection itself. In general, then, the projection of a lattice complex containing a screw axis, on a plane containing the axis, is not a plane lattice, but rather is a complex whose reciprocal is a plane lattice except for a single lattice line through the origin and parallel to the screw.

Along this unique line, the translation is one, two, three, four, or six times the translation of other parallel lattice lines.

The possible plane complex reciprocal patterns, their distribution, and several interpretations among the lattices are illustrated in Figure 34. In this illustration, the lattice lines other than the unique one is taken from the  $n$ -layer. The pattern of the zero layer may have additional doubled translations if glide planes are present parallel to the reciprocal lattice plane. If the symmetry of the crystal is such that the possible screw axis is 2-fold, and if a glide plane has already been indicated by methods already outlined (pg. 283—285), then the presence of a 2-fold screw axis parallel to the glide plane may be neglected for space

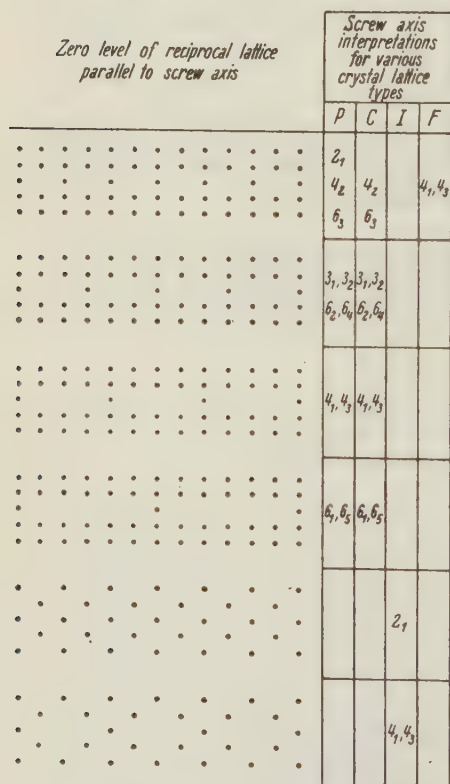


Fig. 34.

group determinative purposes; its presence gives rise to no new diffraction effects, and its presence or absence does not change the space group symbol. In other cases, however, the zero-layer unique line should be compared with an  $n$ -layer (most conveniently, second layer) pattern or the equivalent to obtain the normal reciprocal pattern for that set of planes.

It should be noted that the introduction of a two-fold screw axis into a body centered lattice does not change the original reciprocal lattice (Figure 31).

### Diffraction Effect Notation.

The geometrical method very strikingly brings out the limitations of using diffraction data in the determination of space groups. The chief limitation is that only a glide plane or a screw axis has a characteristic effect on the reciprocal lattice; neither a reflection plane nor a rotation axis has an effect apart from that of the lattice itself. Thus, if the lattice is primitive monoclinic, and no glide plane or screw axis is indicated by the diffraction effects, the space group may or may not contain a reflection plane or a two-fold axis, and the possible interpretations of the diffraction effects are:  $Pm$ ,  $P2$ , or  $P2/m$ . It would be desirable to have a symbol for each distinct diffraction effect. Diffraction effects are capable of giving the centrosymmetrical space point-group, the lattice type, characteristic glide planes and certain characteristic screw axes. It is suggested that a diffraction symbol be adopted which includes this information in conformity with the new orientation point group and space group symbols. Such a symbol would include the point group, followed by the lattice type, followed by the detectable glide planes and screw axes, undetected possibilities being indicated by dashes when the order is important. In Table VII, examples of such symbols are given for triclinic and monoclinic crystals, together with normalized symbols of the space groups giving the same diffraction symbol. If there are several choices of space groups for a given diffraction effect, the correct one usually can be determined if the space point-group symmetry of the crystal can be learned. The space group cannot always be fixed in this way, however. Thus,  $I 222$  cannot be distinguished from  $I 2_1 2_1 2_1$  because the screw,  $2_1$ , does not have projected translations different from body centered lattice,  $I$ . For the same reason,  $I 23$  cannot be distinguished from  $I 2_1 3$ . Likewise, left-handed and right-handed screw axes cannot be distinguished from one another.

Table VII.

Crystal System	Diffraction Symbol	Included Space Groups	Crystal Class
Triclinic	$\bar{1}P$	$P\bar{1}$	$\bar{1}$
		$P1$	$1$
Monoclinic	$2/mP$	$Pm$	$m$
		$P2$	$2$
		$P2/m$	$2/m$
	$2/mPc$	$Pc$	$m$
		$P2/c$	$2/m$
	$2/mP2_1$	$P2_1$	$2$
		$P2_1/m$	$2/m$
	$2/mP2_1c$	$P2_1/c$	$2/m$
	$2/mC$	$Cm$	$m$
		$C2$	$2$
		$C2/m$	$2/m$
	$2/mCc$	$Cc$	$m$
		$C2/c$	$2/m$

### Procedure for Space Group Determination.

The presence of glide planes and screw axes may be determined in several ways. The most direct way is to compare, for each possible glide plane or screw axis, a zero-layer photograph with  $n$ -layer (ordinarily second layer) photographs in order to detect doubled etc. translations. Photographs of neighboring layers have sufficiently close  $Z$  scales to bring this out on superficial comparison. This method unfortunately requires many Weissenberg photographs ordinarily, one zero and one or more  $n$ -layer, in addition to at least one rotation photograph necessary for setting the layer screen first. For the same crystal, only three axial equatorial and one or two axial  $n$ -layer Weissenberg photographs are really needed, in addition to one rotation. The rotation plus the  $n$ -layer Weissenberg provides the three axial identity periods with the aid of a properly reduced Bernal chart (6) and  $Z$  scale (1). The lattice type of the reciprocal cell is also provided by the  $n$ -layer patterns. It is an easy matter to predict the normal  $n$ -layer patterns of other axial Weissenberg photographs from this information, and therefore to detect multiple translations on the zero-layer axial photographs with the aid of the  $Z$  scale.



**Bibliography.**

1. Buerger, M. J., The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr.* **88** (1934) 356—380.
2. Pólya, G., Über die Analogie der Kristallsymmetrie in der Ebene. *Z. Kristallogr.* **60** (1924) 278—282.
3. Niggli, Paul, Die Flächensymmetrien homogener Diskontinuen. *Z. Kristallogr.* **60** (1924) 283—298.
4. Buerger, M. J., The lineage structure of crystals. *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 195—220.
5. Ewald, P. P., Das „reziproke Gitter“ in der Strukturtheorie. *Z. Kristallogr.* **56** (1921) 148—150.
6. Bernal, J. D., On the interpretation of X-ray, single crystal, rotation photographs. *Proc. Roy. Soc. London (A)* **113** (1926) 147—160.
7. Tunell, George, Determination of the space-lattice of a triclinic mineral by means of the Weissenberg X-ray goniometer. *Amer. Mineralogist* **18** (1933) 181—186.
8. Barth, Tom. F. W., and Tunell, George, The space-lattice and optical orientation of chalcantite ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ): an illustration of the use of the Weissenberg X-ray goniometer in the triclinic system. *Amer. Mineralogist* **18** (1933) 187—194.

Mineralogical Laboratories, Massachusetts Institute of Technology,  
Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

Received March 15<sup>th</sup>, 1935.

---

# On the Optical Anisotropy of Molecular Crystals as Illustrated by Some Oxalates.

By

Sterling B. Hendricks and W. Edwards Deming  
Bureau of Chemistry and Soils, Washington, D. C.

(With 2 figures.)

## Introduction.

The general theory for the propagation of a plane wave in a point lattice has been developed by P. P. Ewald<sup>1)</sup> and applied, as expressed by Max Born<sup>2)</sup>, to calculations of birefringence by E. Hylleraas<sup>3)</sup> to  $Hg_2Cl_2$ ,  $SiO_2$ , and  $TiO_2$ , and by H. Mark and J. Steinbach<sup>4)</sup> to  $Hg_2Cl_2$ . In applying this theory it is necessary to consider the action of the incident wave on the motion of a resonance electron having a characteristic frequency of oscillation in an electrostatic field the potential of which arises from the surrounding charged particles and induced oscillators. Hylleraas assumed that the binding of the resonance electrons is spherically symmetrical while Mark and Steinbach treated the more general anisotropic case. The characteristic vibration frequencies are obtained from the dispersion of the refractive indices.

W. L. Bragg<sup>5)</sup> calculated refractive indices for some nitrates, carbonates, and oxides by considering the polarizabilities of the ions at a definite frequency as modified by a limited part of the surrounding polarized ions. The replacement of infinite series by terms that can more easily be summed is desirable but the method fails to take into account the possible anisotropy of the atomic polarizabilities. Bragg's method has been applied by W. H. Zachariasen<sup>6)</sup> to  $NaHCO_3$  and in a very restricted sense by several authors<sup>7,8)</sup> who considered only the in-

1) Dissertation, München (1912); Ann. Physik **49** (1916) 1, 117; **64** (1921) 253.

2) Atomtheorie des festen Zustandes. II. Auflage. Leipzig 1923.

3) Physik. Z. **26** (1925) 811; Z. Physik **86** (1926) 859; **44** (1927) 871; Z. Kristallogr. **65** (1927) 469.

4) Z. Kristallogr. **64** (1926) 79.

5) Proc. Roy. Soc. London (A) **105** (1924) 370; (A) **106** (1924) 346.

6) J. chem. Physics **1** (1933) 640.

7) Brasseur, H., ( $CO_3^{--}$ ) Z. Kristallogr. **83** (1932) 493.

8) Hendricks, S. B., Deming, W. E., and Jefferson, M. E., ( $NH_4NO_3$ ). Z. Kristallogr. **85** (1933) 144.

teraction between a polarized ion and its immediate neighbors (e. g. the oxygen ions in a  $CO_3$  group).

In applying these methods it is necessary to identify the positions of the electrons with certain lattice points, which are usually placed at the atomic centers. Approximate spherical symmetry of ions in the lattices that have been studied apparently accounts for the reasonable agreement between observed and calculated quantities. This fortunate circumstance, however, breaks down entirely when molecular compounds are considered.

It perhaps can be seen that the interaction of a plane light wave with a molecular lattice is a generalization of the interaction with the electronic distribution of the molecule itself. The anisotropic arrangement and polarization of the lattice change the polarizabilities of the molecule from their values in a homogeneous medium. There are reasons, however, for supposing that the anisotropy of the lattice is, for the greater part, to be explained by the anisotropy and orientation of the constituent molecules modified in a secondary manner by the inhomogeneity of the surroundings. This is principally a result of the concentration of the resonance electrons in a region about the molecule that is small compared with intermolecular distances. The extraordinarily high birefringence of molecular crystals compared, as a class, with simple ionic compounds leads empirically to the same conclusion. It also is shown by the constant polarizability of nonpolar substances with change in state<sup>1</sup>).

### The Nature of Molecular Lattices.

Molecular compounds, with but few exceptions, crystallize with orthorhombic, monoclinic, or triclinic symmetry. The number of molecules in the unit of structure of a crystal is usually that required by the symmetry operations of the space group or else a sub-multiple of this; thus 16, 8, 4, 2 or 1. The symmetry operations in these groups are reflection in a plane and through a point.

Reflection of an orthogonal system of axes through a center of symmetry is equivalent to a translation if the change in sign is neglected, since a line so reflected gives a parallel line. The orientation of the principal optical directions of a lattice formed by this symmetry operation and translation must therefore be that of the individual molecules. Similarly, reflection of a molecule in a plane gives a new anisotropic system that can be represented by an orthogonal system of axes two of which are in the

---

1) See e. g. Van Vleck, J. H., *Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford, 1932) p. 59.

plane and the third perpendicular to it. From the symmetry of the system it follows that the angles between the axes of the two molecules and those of the system are equal in order and opposite in sign. Thus the principal susceptibilities of a lattice having this element of symmetry depend upon a single orientation of the constituent molecules.

As an illustration, the possible orientations of the principal optical directions of the molecule relative to those of the lattice for crystallographically equivalent molecules in the space group  $C 2/m$  are, as follows:

No. of molecules in the unit of structure	Molecular symmetry	Relative orientation of axes
8	1	general
4	$\bar{1}$	general
4	$m$	identical
4	2	identical
2	$2/m$	identical

### The Relation between the Orientation of the Molecule and the Indices of Refraction of the Crystal.

If  $\alpha, \beta, \gamma$  are the observed directions and values of the crystal indices, and  $A, B$ , and  $C$  are the directions and values of the mol refractivities of the constituent parallel molecules, then the relative orientation of the two sets of axes can be expressed as functions of the three Euler angles  $\Theta, \Phi$ , and  $\psi$ . The table of direction cosines is<sup>1)</sup>.

	(Z) A	(X) B	(Y) C
(z) $\alpha$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$
(x) $\beta$	$C_{21}$	$C_{22}$	$C_{23}$
(y) $\gamma$	$C_{31}$	$C_{32}$	$C_{33}$

Let the external electric field  $E$  have the direction of  $\alpha$ . This produces a polarization  $P$  in the crystal, and  $P$  will be parallel to  $E$  because  $\alpha$  is a principal direction. The total electric force acting on any molecule is  $E + P/3$ . This force can be resolved into the three orthogonal components,  $C_{11}(E + P/3)$ ,  $C_{12}(E + P/3)$ , and  $C_{13}(E + P/3)$  along the principal directions of the molecule. These components produce polarizations

1) Our choice of Euler angles corresponds to the usual tables of direction cosines [e. g. Whittaker, E. T., Dynamics (Cambridge, 1927) p. 40] if the directions of  $A, B, C$  correspond to  $Z, X, Y$ , and  $\alpha, \beta, \gamma$  to  $x, y, z$ , as is indicated by the letters in parenthesis.



$C_{11}(E + P/3)e^2\lambda$ ,  $C_{12}(E + P/3)e^2\mu$ ,  $C_{13}(E + P/3)e^2\nu$  in the same directions,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  being functions of  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Now these polarizations resolved back along the direction of  $E$  will be  $C_{11}^2(E + P/3)e^2\lambda$ ,  $C_{12}^2(E + P/3)e^2\mu$ , and  $C_{13}^2(E + P/3)e^2\nu$ . The sum of these multiplied by the number of such contributions per cubic centimeter gives the magnitude of  $P$ ; thus

$$\begin{aligned} P &= (E + P/3)(C_{11}^2e^2\lambda + C_{12}^2e^2\mu + C_{13}^2e^2\nu)N/V \\ &= (E + P/3)(C_{11}^2A + C_{12}^2B + C_{13}^2C)3/V \end{aligned}$$

where  $A$ ,  $B$ ,  $C = \frac{Ne^2\lambda}{3}$ ,  $\frac{Ne^2\mu}{3}$ ,  $\frac{Ne^2\nu}{3}$ ,  $N$  is Avogadro's number and  $V$  the mol volume.

The index of refraction  $\alpha$  is given by

$$\alpha^2 - 1 = P/E = \frac{(C_{11}^2A + C_{12}^2B + C_{13}^2C)3/V}{1 - 1/3(C_{11}^2A + C_{12}^2B + C_{13}^2C)3/V}. \quad (1a)$$

Similarly

$$\beta^2 - 1 = \frac{(C_{21}^2A + C_{22}^2B + C_{23}^2C)3/V}{1 - 1/3(C_{21}^2A + C_{22}^2B + C_{23}^2C)3/V}. \quad (1b)$$

$$\gamma^2 - 1 = \frac{(C_{31}^2A + C_{32}^2B + C_{33}^2C)3/V}{1 - (1/3)(C_{31}^2A + C_{32}^2B + C_{33}^2C)3/V}. \quad (1c)$$

These three equations are not independent but added together give

$$\left( \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2} + \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} + \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 2} \right) V = A + B + C.$$

It thus follows that if  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\Theta$ ,  $\Phi$ , and  $\psi$  are given ( $V$  too is known),  $A$ ,  $B$ , and  $C$  can be calculated; and if  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\Theta$ ,  $\Phi$ , and  $\psi$  are given,  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  can be calculated. However if  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are given there is a single infinity of solutions for  $\Theta$ ,  $\Phi$ , and  $\psi$ ; i. e. there is a single infinity of orientations of parallel molecules leading to the observed optical properties. If one Euler angle is given the other two can be found by solving the transcendental equations (1) by successive approximations.  $\Theta$ ,  $\Phi$ , and  $\psi$  are limited to real values.

### The Average Index of Refraction.

In applying the above equations it is necessary in some cases to calculate an average index of refraction for a random molecular system, such as a liquid, from the indices of an anisotropic crystalline array of the

same molecules assuming the same interaction. This has been considered by E. Widner<sup>1)</sup> as the question of averaging the refractive indices over the indicatrix. In other cases the arithmetic or geometric means have generally been used without analytical justification.

Suppose that the molecules of a solid are alike and are similarly oriented and that they do not interact. Let the mol volume be  $V'$  and the indices of refraction be  $\alpha'$ ,  $\beta'$ , and  $\gamma'$ . The question is what would be the index of the substance if the molecules were oriented at random with a mol volume  $V$ ? The displacement  $\mathbf{D}$  produced by a field  $\mathbf{E}$  will have the direction of  $\mathbf{E}$  because its components perpendicular to  $\mathbf{E}$  vanish statistically. It is then sufficient to calculate the average contribution made by any one molecule to the  $\mathbf{E}$  component of  $\mathbf{D}$  as  $\mathbf{E}$  takes all possible orientations. Let  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ , and  $\epsilon_3$  be the axes of the polarization ellipsoid of a molecule and

$$\epsilon_1 + 1 = k_1 = \alpha^2; \quad \epsilon_2 + 1 = k_2 = \beta^2; \quad \epsilon_3 + 1 = k_3 = \gamma^2. \quad (2)$$

Then

$$\mathbf{E} = i E_x + j E_y + k E_z, \quad (3)$$

the  $x$ ,  $y$ ,  $z$  axes being the principal directions of the molecule. Then

$$\mathbf{P} = (i \epsilon_1 E_x + j \epsilon_2 E_y + k \epsilon_3 E_z) \quad (4)$$

and

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P} = i k_1 E_x + j k_2 E_y + k k_3 E_z. \quad (5)$$

The  $\mathbf{E}$  component of  $\mathbf{D}$  is  $\frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}}{E}$  and

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} = k_1 E_x^2 + k_2 E_y^2 + k_3 E_z^2. \quad (6)$$

The average index of refraction  $\mu$  is given by

$$\mu^2 = \frac{\overline{\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}}}{E^2} = (k_1 E_x^2 + k_2 E_y^2 + k_3 E_z^2)/E^2. \quad (7)$$

Clearly

$$\overline{E_x^2} = \overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = (E^2/3) \text{ since } E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 = E^2 \quad (8)$$

and the average along one axis must equal the average along either of the other axes. Therefore

$$\mu^2 = (1/3) (k_1 + k_2 + k_3)$$

and

$$\mu = \left( \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

---

<sup>1)</sup> Z. Kristallogr. **60** (1924) 240.

where  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  are given by

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2} V &= \frac{\alpha'^2 - 1}{\alpha'^2 + 2} V', & \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} V &= \frac{\beta'^2 - 1}{\beta'^2 + 2} V', \\ \frac{\gamma^2 - 1}{\gamma^2 + 2} V &= \frac{\gamma'^2 - 1}{\gamma'^2 + 2} V'. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

The average refractivity,  $R_{ave}$ , of the compound is defined as

$$R_{ave} = V \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \quad (11)$$

and not  $\frac{A + B + C}{3}$  as is commonly used<sup>1)</sup>.

### Birefringence of some Oxalates.

Perhaps the best method for testing the above concepts would be to examine several polymorphic crystalline forms of some particular molecular compound. This being impractical because of the difficulties that would be encountered in analyzing the necessary structures it was considered advisable to study a group of polar compounds having a common anisotropic ion. The oxalate ion was selected as one that would possess three unequal polarizabilities and as one whose salts would have lattices similar to true molecular lattices. To this end the crystal structures described in a previous paper<sup>2)</sup> were determined, and refractive indices listed there were measured.

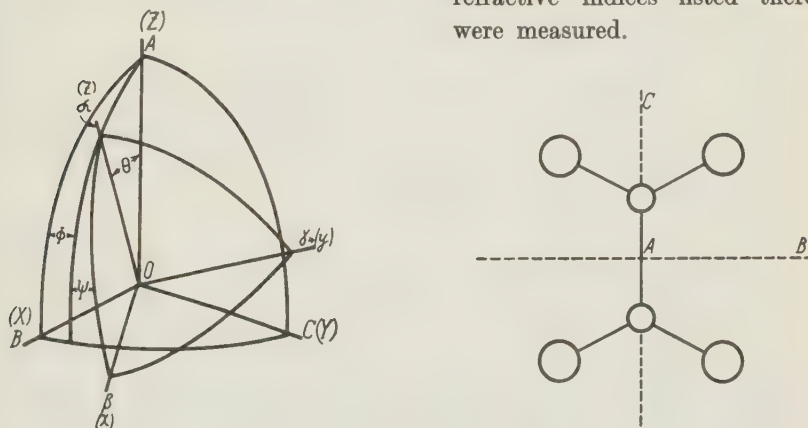


Fig. 1. Choice of Euler Angles.

1) Stuart, H. A., *Molekülstruktur*, p. 170 (Leipzig, 1934); Cabannes, J., *La Diffusion Moléculaire de la Lumière*, p. 45 (Paris, 1929).

2) Hendricks, S. B., *Z. Kristallogr.* **91** (1935) 48.

The orientations of the oxalate groups as found in a previous paper are expressed in Table I by the Euler angles between what are assumed to be the principal directions of a group and the principal directions of the crystals, the choice of axes and angles being shown in Fig. 1. Mol refractivities of the various compounds in their principal directions are also listed in Table I.

Table I. Optical and structural Properties of some Oxalates.

Compound	Euler Angles			Refractivities			Mol. volumes
	$\Theta$	$\Phi$	$\Psi$	$A'$	$B'$	$C'$	
$\alpha\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	28	47	0	12.609	14.865	16.963	47.38
$\beta\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	36	8	-19	12.643	14.511	16.922	47.50
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	-26	16	19.519	22.400	24.359	76.81
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42	56	-16	22.271	24.854	27.652	85.52
$\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42	56	-16	26.308	28.722	32.261	100.22
$\text{KHC}_2\text{O}_4$	0	15	0	14.430	19.842	20.431	62.01
$\text{RbHC}_2\text{O}_4$	0	15	0	16.075	21.966	22.872	68.44
$\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0	0	0	15.865	20.963	22.351	67.54
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$				14.218	17.670	19.286	57.38
$\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$				33.438	36.100	39.996	115.06
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$				24.638	29.764	31.891	93.86

It is desired to use the above data for calculating the refractivities  $A$ ,  $B$ , and  $C$  of the oxalate group, and the birefringences of the various compounds. In order to do this, values must be found for the mol refractivities of the positive ions. These are given by

$$R_M = (1/3) (A' + B' + C' - A - B - C) \quad (12)$$

where  $A'$ ,  $B'$ , and  $C'$  are the measured mol refractivities of a particular crystal. The two anhydrous forms of oxalic acid give, after equations (1), the following values for  $A$ ,  $B$ , and  $C$ .

	$A$	$B$	$C$	$A + B + C$
$\alpha\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	11.720	25.049	7.698	44.437
$\beta\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	11.105	15.519	17.452	44.076

Though  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are greatly different, the sum  $A + B + C$  is nearly the same for the two compounds. The data from  $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHC}_2\text{O}_4$ , and  $\text{RbHC}_2\text{O}_4$  suggest that the values found from  $\beta\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  are more nearly correct; for it  $A + B + C = 44.076$ . This was used with data from Table I to calculate  $R_M$  from equation (12), and the results are as follows:



Compound	Group $R_M$	$R_M$
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	$2H + 2H_2O$	7.401
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	$2K + H_2O$	10.234
$Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$	$2Rb + H_2O$	14.405
$KHC_2O_4$	$K + H$	3.542
$RbHC_2O_4$	$Rb + H$	5.612
$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$	$Na + H + H_2O$	5.034
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	$2NH_4 + H_2O$	14.072
$Na_2C_2O_4$	$2Na$	2.366
$Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$	$2Cs + H_2O$	21.819

The value  $7.401/2 = 3.700$  given by  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  for  $R_{(H+H_2O)}$  agrees closely with  $R_{H_2O} = 3.706$  calculated from liquid water.  $R_K$  and  $R_{Na}$  are about what would be expected from the alkali halides<sup>1)</sup>, but  $R_{Rb}$  is somewhat higher.

Fifteen independent equations in  $A$ ,  $B$ , and  $C$  of the form

$$\left. \begin{aligned} C_{11}^2 A + C_{12}^2 B + C_{13}^2 C &= A' - R_M \\ C_{21}^2 A + C_{22}^2 B + C_{23}^2 C &= B' - R_M \\ C_{31}^2 A + C_{32}^2 B + C_{33}^2 C &= C' - R_M \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

can be written by using the values of  $R_M$  for the five compounds  $\beta\text{-}H_2C_2O_4$ ,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $KHC_2O_4$ , and  $RbHC_2O_4$ . A least squares solution of the fifteen equations leads to

$$A = 10.732 \quad B = 16.159 \quad C = 17.185$$

with the sum of the squares of the fifteen residuals equal to 0.2822. Refractive indices and birefringences calculated with these constants are listed in Table II. The agreement between observed and calculated quantities is close.

Table II. Observed and calculated Refractive Indices for some Oxalates.

Compound		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\gamma\text{-}\alpha$	$\gamma\text{-}\beta$	$\beta\text{-}\alpha$
$\beta\text{-}H_2C_2O_4$	obs.	1.445	1.523	1.631	0.186	0.108	0.078
	calc.	1.444	1.524	1.631	0.187	0.107	0.080
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	obs.	1.422	1.495	1.547	0.125	0.045	0.073
	calc.	1.422	1.493	1.548	0.126	0.048	0.071
$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$	obs.	1.386	1.533	1.576	0.190	0.043	0.147
	calc.	1.383	1.540	1.572	0.189	0.032	0.157
$KHC_2O_4$	obs.	1.382	1.553	1.573	0.191	0.020	0.171
	calc.	1.377	1.551	1.581	0.204	0.030	0.174
$RbHC_2O_4$	obs.	1.386	1.555	1.583	0.197	0.028	0.158
	calc.	1.393	1.551	1.578	0.185	0.027	0.169

1) Spangenberg, K., Z. Kristallogr. 57 (1923) 494.

The method of calculation is one that averages the interaction in the lattice by assuming that the  $M$  groups are isotropic, and effectively brings the calculated and observed values of  $A' + B' + C'$  into agreement through the use of equation 12<sup>1</sup>). The birefringences and actual values of the indices, however, depend upon the orientations of the oxalate groups and are sensitive to any anisotropic interaction between separate groups in the crystals.

The above values of  $A$ ,  $B$ , and  $C$  lead to the following refractive indices for  $\alpha\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

	$\alpha$		$\beta$		$\gamma$	
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
$\alpha\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.445	1.427	1.540	1.569	1.635	1.625
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.434	1.466	1.493	1.481	1.560	1.537

As pointed out above there are an infinite number of solutions for  $\Theta$ ,  $\Phi$ , and  $\psi$  if  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are given. However, a solution can be found for  $\alpha\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  that is within the limit of error of the structure determination. Thus if  $\psi$  is assumed to be zero, as given in Table I, it is found that  $\Theta = 33^\circ$  and  $\Phi = 54^\circ$ . These Euler angles give  $\alpha = 1.445$ ,  $\beta = 1.541$ , and  $\gamma = 1.635$ , which are in close agreement with the observed refractive indices. The same angles give the following values for the structural parameters of  $\alpha\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . The X-ray values are included for comparison.

	$C$		$O_1$		$O_2$	
	X-ray	opt.	X-ray	opt.	X-ray	opt.
$x$	-.05	-.05	-.02	-.01	-.13	-.12
$y$	.06	.05	.22	.22	-.01	-.02
$z$	.09	.09	.05	.08	.25	.26

The change in  $z_{O_1}$  is largely a result of correcting for the irregular shape of the oxalate group as derived from the straightforward structure analysis. Thus it is probable that the initial lack of agreement is to be accounted for entirely by this slight change in structure, and that the parameters marked "opt." are the more probable ones.

It will be seen from Table I that for  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , the experimental Euler angles are  $\Theta = 42^\circ$ ,  $\Phi = 56^\circ$ ,  $\psi = -16^\circ$ . With these angles and the same  $A$ ,  $B$ , and  $C$  as before, the agreement between observed and calculated indices for these two compounds is not good.

1) Stuart, H. A., *Molekülstruktur* p. 170 (Berlin 1934); Cabannes, J., *La Diffusion Moléculaire de la Lumière* p. 45 (Paris 1929).

If  $\Theta$  is changed to  $35^\circ$ , which is within the experimental error, the agreement is improved, but still leaves much to be desired, as the following table shows.

	$\alpha$		$\beta$		$\gamma$	
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	1.434	1.450	1.493	1.496	1.560	1.540
$Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$	1.438	1.454	1.485	1.494	1.557	1.531

To fix arbitrarily one of the nine direction cosines is equivalent to fixing arbitrarily one of the three Euler angles. By putting  $C_{33} = 1$ ,  $\gamma$  is made a maximum, but in the case of  $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$  this maximum is only 1.543, whereas the experimental value is 1.557. The same circumstance is shown in another way by  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  and  $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$ , wherefor  $A' - R_M$  and  $C' - R_M$  are respectively 10.566 and 18.177, which figures are less than  $A = 10.732$  and greater than  $C = 17.185$ , so that by no possible orientation could agreement be forced. The explanation is undoubtedly the anisotropic interaction in the polar lattice that accompanies the high polarizability of the positive ion, which is of the same order as that of the oxalate group and is restricted to a much smaller volume in the lattice.

### Molecular Anisotropy and Atomic Arrangement.

Knowledge of molecular polarizabilities derived in the above manner or from observation of other properties that are functions of the anisotropy<sup>1)</sup> are not simply related to the atomic arrangement within a molecule. In principle an exact analysis can be made by wave mechanics, and this has been done by Mrowka for the hydrogen molecule<sup>2)</sup>. Attempts have been made to apply the concepts of Silberstein<sup>3)</sup> who assumed that the atoms can each be represented by a single dipole the interactions of which lead to the anisotropy of the molecule. Bragg's method<sup>4)</sup> for calculating the refractive indices of a solid was in reality an application of Silberstein's concepts. This method gives what might be called the effective separation of the resonance electrons, but seriously fails in that it considers the electronic distribution about an atom as isotropic. As a first approximation it is surely useful, particularly as an aid in identifying the principal directions of a molecule and, less so, in indicating the

1) See Stuart, H. A., loc. cit. and Erg. Exakt. Naturwiss. 10 (1931) 159.

2) Z. Physik 76 (1932) 300; 84 (1933) 448.

3) Silberstein, L., Philos. Mag. (6) 33 (1917) 92, 215, 521.

4) Proc. Roy. Soc. London (A) 105 (1924) 370; (A) 106 (1924) 346.

probable magnitudes of the polarizabilities along those directions. It is applied below to the oxalate group.

The refractivity of carbon,  $R_C$ , is assumed to be 2.418, which is the "atomic" value used in calculating the mol refractivity of liquids<sup>1)</sup>, and  $R_O$  is taken as  $(1/4)(R_{C_2O_4\text{ ave}} - 2R_C) = 2.501$ . This value is in reasonable agreement with atomic refractivities, being slightly greater than  $\frac{1}{2}[R(H) + R(O', \text{ in } OH) + R(O'', \text{ in carbonyl groups})] = 2.418$ . If the oxalate group is assumed to have the configuration found by Zachariasen, that is, a  $C-C$  distance of  $1.59 \text{ \AA}^2$ , a  $C-O$  distance of  $1.25 \text{ \AA}$  and the angle  $O-C-O$  equal to  $126^\circ$ , with the symmetry of the point group  $2/m\ 2/m\ 2/m$  then, using the above refractivities, Silberstein's method gives  $A = 8.58$ . This will be brought into agreement with the observed value, 10.732, if the  $C-O$  distance is taken as  $1.7606 \text{ \AA}$ . If this  $C-O$  distance is used, the calculated values of  $B$  and  $C$  are 19.986 and 17.446 respectively, which are reversed in order from the experimental values, 16.159 and 17.185. It perhaps would have been more significant to have used Silberstein's method to calculate the  $O-C$  and  $C-C$  distances and the  $O-C-O$  angle from the observed values of  $A$ ,  $B$ , and  $C$ . This laborious procedure, however, hardly seemed to be warranted in the face of the demonstrable artificiality of the method.

The extent to which data on optical anisotropy can be used in structure determinations of molecular crystals is perhaps apparent from the above work. Nevertheless it might be useful to reconsider some of the oxalate structures described in the previous paper<sup>3)</sup> from this point of view, the method really being an alternative one for developing the subject under discussion.

The procedure would be to measure the optical constants listed in Table XII of the previous paper<sup>3)</sup> and then to determine  $R_M$ . This could be done with sufficient accuracy by calculating  $R_{C_2O_4\text{ ave}}$  from the data for  $\alpha$ - and  $\beta$ - $H_2C_2O_4$  and then subtracting it from  $(1/3)(A' + B' + C')$  for the appropriate crystal. Subtracting these values of  $R_M$  from  $A'$ ,  $B'$ , and  $C'$  in turn would give the approximate contribution of the oxalate group to each refractivity say  $A'_{C_2O_4}$ ,  $B'_{C_2O_4}$ , and  $C'_{C_2O_4}$ . The caesium and ammonium salts could be excluded from immediate consideration on account of their high values for  $R_M$ . Of the remaining compounds,  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$  is observed to have the maximum value of  $C'_{C_2O_4}$  —

1) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Tabellen, 5. Aufl., 2. Bd., p. 985, Berlin 1923.

2) Z. Kristallogr. 89 (1932) 442.

3) Hendricks, S. B., Z. Kristallogr. 91 (1935) 48.



$A'_{C_2O_4}$ , and this quantity is so large as to suggest strongly a coplanar grouping of atoms and a parallel arrangement of groups. X-ray diffraction data from this compound through simple symmetry arguments substantiates this latter conclusion and thus indicates that  $A'_{C_2O_4}$ ,  $B'_{C_2O_4}$ , and  $C'_{C_2O_4}$  for  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$  are approximately  $A$ ,  $B$ , and  $C$  respectively of the oxalate group. These values of  $A$ ,  $B$ , and  $C$  permit only a coplanar or approximately coplanar grouping of the carbon and oxygen atoms.

$A'_{C_2O_4}$  for  $KHC_2O_4$  is closely the same as  $A'_{C_2O_4}$  for  $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$  and thus it is expected that the planes of the oxalate groups are parallel in it and in the isomorphous rubidium salt. The values of  $B'_{C_2O_4}$  and  $C'_{C_2O_4}$  for  $KHC_2O_4$  and  $RbHC_2O_4$  are however in turn greater than  $B'_{C_2O_4}$  and less than  $C_{C_2O_4}$ , which indicates that the space group has a reflection or glide reflection plane. The normal to the group is in this plane and  $C$  is at an angle of about  $15^\circ$  to it. A complete structure determination for these compounds readily follows from consideration of the X-ray data and thus the actual configuration of the oxalate group is found.

If the geometry of the oxalate group is fixed by the analysis indicated above the structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $H_2C_2O_4$  are found from: (1) the lattice dimensions and the space group, (2) the assumption that "hydrogen bonds" are present with the distance  $O-H-O = \text{ca. } 2.60 \text{ \AA}$  and that perfect cleavage cannot cut athwart these bonds or the oxalate groups, and (3) the optic orientation and the values of  $A'$ ,  $B'$ , and  $C'$ . As a matter of fact the analysis of the  $\beta$ - $H_2C_2O_4$  structure was first made in this manner and only later, for logical reasons, after the method of the previous paper.

### Summary.

The optical anisotropies of a number of oxalate crystals is accounted for by the anisotropy and orientation of the oxalate group in the various lattices. Molecular interaction is found to be serious only in the presence of highly polarizable ions. These applications follow some general developments relating to the optical anisotropy and mean refractive indices of a system of molecules.

Bureau of Chemistry and Soils, Washington, D. C.

Received 13<sup>th</sup> May 1935.

# The Crystal Structure of Gallium.

By

A. J. Bradley, D. Sc., Royal Society Warren Research Fellow.

(With 7 figures.)

The crystal structure of the metal gallium was first investigated by Jaeger, Terpstra and Westenbrink<sup>1</sup>), but the tetragonal structure suggested by them was incorrect. Later Laves<sup>2</sup>) showed that this element was orthorhombic, and not tetragonal, although like the earlier workers he considered that two of the axes were equal. He also determined atomic coordinates, owing however to the lack of quantitative intensity data with less accuracy than desirable. In view of these facts it seemed advisable to attempt a reinvestigation of the structure from entirely different experimental data. The present work shows conclusively that all three axes are unequal, so that the anomaly of an orthorhombic crystal with two equal axes has now been removed. Moreover the atomic coordinates have been fixed within narrower limits by using a new method for comparing observed and calculated intensities.

According to Laves eight atoms of gallium occupy a unit cell of dimensions  $a = 4.506 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.506 \text{ \AA}$  and  $c = 7.642 \text{ \AA}$ . The space-group is  $V_h^{18}$ . The atomic coordinates are

$$(mop) (m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{p}) (\bar{m} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, p) (\bar{m}, o, \bar{p})$$

$$(m, \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}) (m + \frac{1}{2}, 0, \bar{p} + \frac{1}{2}) (\bar{m} + \frac{1}{2}, 0, p + \frac{1}{2}) (\bar{m}, \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2})$$

where  $p = 0.159 \pm 0.002$  or less probably  $p = 0.153 \pm 0.002$ , and  $m = 0.080 \pm 0.001$ .

The previous investigators relied chiefly on the rotation photographic method. In this research I have used the powder method, with the lattice spacing technique developed by Bradley and Jay<sup>3</sup>)<sup>4</sup>). Powder photographs of very pure gallium (Hilger's H. S. No. 8108) were taken using iron, nickel and copper  $K_\alpha$  radiations. The results with iron radiation apparently supported Laves' conclusion that two of the axes were equal, but later work has shown that the agreement between

1) Z. Kristallogr. **66** (1928) 195; Kon. Akad. Amsterdam **29** (1926—27) 1193.

2) Z. Kristallogr. **84** (1933) 256.

3) Proc. physic. Soc. **44** (1932) 563.

4) Proc. physic. Soc. **45** (1933) 507.

observed and calculated values then obtained was accidental, and that the true solution could not be found from this photograph alone. A second photograph with copper radiation showed that one of the end doublets (that due to 153 and 513) was blurred. From its position on the film this doublet should have been resolved into its components  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ . In fact it was possible to pick out more than two lines, but they were so close together that it was impossible to understand the reason for this complication. It appeared possible however that the 513 line and the 153 line did not exactly superimpose, as they should do if the  $a$  and  $b$  axes were equal. This suspicion was confirmed by taking a photograph with nickel radiation.

The  $\alpha$  doublets for 513 and 153 which appear confused on the copper photograph, stand out clearly on the nickel photograph. They are there displaced right to the ends of the film at a high angle when the dispersion is extremely great. The  $\alpha$  doublet is now nearly three times as wide as on the copper film. Instead of two lines due to  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  respectively, as would be expected from Laves' data, there are four quite distinct lines to be seen. These are the  $513\alpha_1$ ,  $153\alpha_1$ ,  $513\alpha_2$  and  $153\alpha_2$ . A fifth line in immediate sequence is the  $251\alpha_1$ . A photometer curve of this series of lines is shown in figure 4, which will be referred to again when the intensity data are considered.

Thus while the iron photograph apparently supported Laves lattice spacing measurements the nickel photograph proved that he was incorrect. There is however no difficulty in reconciling these conflicting conclusions as the following considerations will show.

### The Method of Determining the Lattice Spacings and Axial Ratios.

For an orthorhombic crystal we have the relation

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right). \quad (1)$$

This may be written

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \left[ \frac{h^2 + k^2}{\frac{1}{2}(a^2 + b^2)} + \frac{b^2 - a^2}{a^2 + b^2} \left(\frac{h^2}{a^2} - \frac{k^2}{b^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \right]$$

which for small differences between  $a^2$  and  $b^2$  is nearly enough

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \left[ \frac{h^2 + k^2}{\frac{1}{2}(a^2 + b^2)} + \frac{(b^2 - a^2)}{\frac{1}{2}(a^2 + b^2)^2} (h^2 - k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right]. \quad (2)$$

If either  $b = a$  or  $h = k$  this is indistinguishable from the expression for a tetragonal crystal.

Equation (2) which is applicable to any orthorhombic crystal with two almost equal axes  $a$  and  $b$ , shows that the departure from true tetragonal symmetry will only be decisive in the case of lines for which  $(h^2 - k^2)$  is large. In no case is the separation of  $hkl$  from  $khl$  for gallium as great as the resolution of the  $\alpha$  doublets. It can only be observed clearly in one group of lines at the end of the film taken with nickel radiation, where the resolution is very great. For all other lines the effect produces at most a slight broadening or displacement which is not easy to recognise without careful measurement.

The axial ratio  $a:b$  is found from the  $\sin^2 \theta$  values given by the lines 513 and 153. Representing these values as  $\sin^2 \theta_{513}$  and  $\sin^2 \theta_{153}$  respectively, equation (2) gives

$$2 \cdot \frac{b^2 - a^2}{\frac{1}{2}(a^2 + b^2)^2} (h^2 - k^2) \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 = \sin^2 \theta_{513} - \sin^2 \theta_{153}. \quad (3)$$

From this equation the axial ratio  $a:b$  may be deduced given the approximate value of  $a$  or  $b$ . It is not clear at first sight whether the 513 or the 153 reflection should occur at the higher angle. This problem is solved by referring to the line 251. The relative position of this line shows that the sequence of the three reflections, reading from lower to higher values of  $\theta$  is either 513, 153, 251 or 153, 513, 521. Space group conditions rule out the possibility of 521, but permit the occurrence of 251. The sequence is therefore 513, 153, 251. The  $a$  spacing is therefore bigger than the  $b$  spacing, and not vice versa.

If the factor  $\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \frac{b^2 - a^2}{\frac{1}{2}(b^2 + a^2)} (h^2 - k^2)$  is subtracted from each observed  $\sin^2 \theta$  value, equation (2) shows that the resulting values are equivalent to the  $\sin^2 \theta$  values to be expected from the tetragonal crystal with axes  $\sqrt{\frac{1}{2}(a^2 + b^2)}$  and  $c$ . These pseudo-tetragonal axial lengths may be evaluated as though the crystals were really tetragonal.

The indices of the lines were allotted by applying Hull and Davey's graphical method to the photograph taken with iron radiation. The inside lines with low values of  $\sin^2 \theta$  were first indexed and rough values of the axial lengths were deduced from them. The higher order reflections gave more accurate values of the pseudo-tetragonal axes, which could be satisfactorily employed to find the correct indices for the lines on the more complicated nickel and copper photographs. The resolved  $\alpha$  doublets on the nickel photograph give very accurate values for the  $a$  and  $b$  axial lengths, while the copper photograph is more satisfactory for the determination of  $c$ . The  $219\alpha_1$  and  $\alpha_2$  lines which occur very near the end of the copper film are particularly valuable for this purpose.



The observed  $\sin^2 \theta$  values were as far as possible corrected for all systematic errors. They are particularly serious in the measurements of the copper film, where the values of  $c$  obtained from lines at low values of  $\theta$  are on the whole considerably below those found from 219 and other lines near the end of the film. The correct value of  $c$  was found by plotting the observed value for a given line against the corresponding value of  $\cos^2 \theta$ , and drawing a curve through the points. This curve is approximately a straight line, and on extrapolation to  $\cos^2 \theta = 0$  ( $\theta = 90^\circ$ ) the true value of  $c$  is found, free from errors due to eccentricity and absorption. The calibration of the camera by quartz which gives the characteristic angle of the camera ( $84.84^\circ$ ), eliminates a number of other systematic errors, but a slight correction was made for the height of the beam and for the refractivity of the specimen. These points are to be discussed in another paper.

### Results of Lattice Spacing Determination, and Comparison of Measurements.

Present Research	$a = 4.5167 \pm 0.0001 \text{ \AA}$	Laves' Results	$a = 4.506 \text{ \AA}$
( $18^\circ \text{ C}$ )	$b = 4.5107 \pm 0.0001 \text{ \AA}$		$b = 4.506 \text{ \AA}$
	$c = 7.6448 \pm 0.0002 \text{ \AA}$		$c = 7.642 \text{ \AA}$

The present results lead to the following values for the axial ratios:

$$a : b : c = 1 : 0.99868 : 1.69257.$$

The  $a$ ,  $b$ , and  $c$  axes are here taken to agree with the coordinates chosen by Laves.

The accuracy of the spacing determination is checked by the agreement between the observed and calculated values of  $\sin^2 \theta$ . Tables I and II show the measurements of the film with iron radiation. These tables include all reflections which would be expected to give observable reflections if Laves' structure were correct. Table III gives a list of the reflections omitted from Tables I and II. The great majority of these absent spectra are at positions where no other line occurs on the film, so that their absence is proved by the powder photograph. Others, which are shown in brackets, coincide in position with lines which are present. Their absence is therefore not proved, but may be inferred from the fact that the calculated intensities require no contribution from them in order to give perfect agreement with the observed intensities of reflection. The intensity data is explained later. The resolved  $\alpha$  doublets on the iron film show a good agreement between the observed and calculated values of  $\sin^2 \theta$ . This is a fairly satisfactory

Table I. Powder Photograph of Gallium.  
Iron  $K_\alpha$  Radiation — Unresolved  $\alpha$  doublets.

Line	$\sin^2 \theta$		Indices $hkl$	Intensity			
				Observed	Calculated		
	Observed	Laves' Structure			Tetra- gonal Structure		
		$m = .080$ $p = .153$				$m = .080$ $p = .159$	
1	.064	.064	002	9	12	17	15
2	.108 <sub>5</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} .107_5 \\ .110 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 111 \\ 102 \end{array} \right\}$	67	68	62	63
3	.184 <sub>5</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} .183 \\ .183_5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 200 \\ 020 \end{array} \right\}$	22	27	27	31
4	.236	.235 <sub>5</sub>	113	47	40	42	45
5	.246	$\left\{ \begin{array}{l} .245 \\ .247 \\ .247_5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 211 \\ 202 \\ 022 \end{array} \right\}$	34	31	32	24
6	.256	.256	004	6	7	5	6
7	.293 <sub>5</sub>	.293 <sub>5</sub>	122	7	8	8	4
8	.301 <sub>5</sub>	.301 <sub>5</sub>	104	3	2	2	1
9	.367	.367	220	5	4	4	7
10	.440	$\left\{ \begin{array}{l} .439 \\ .439_5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 204 \\ 024 \end{array} \right\}$	8	8	7	8
11	.476 <sub>5</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} .475 \\ .476 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 311 \\ 302 \end{array} \right\}$	11	12	12	13
12	.485 <sub>5</sub>	.485 <sub>5</sub>	124	2	2	2	1
13	.575 <sub>5</sub>	.575 <sub>5</sub>	006	4	3	4	3
14	.603 <sub>5</sub>	.603	133	10	10	11	12
15	.613	.612 <sub>5</sub>	231	8	7	8	3
16	.622	$\left\{ \begin{array}{l} .621_5 \\ .623 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 106 \\ 224 \end{array} \right\}$	3	3	2	4
17	.629	.629	215	11	10	12	7
18	.659 <sub>5</sub>	.660	322	12	13	13	10
19	.668	.668	304	4	3	4	4
20	.735	$\left\{ \begin{array}{l} .733 \\ .735 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 400 \\ 040 \end{array} \right\}$	4	5	5	2

check on the lattice spacing measurements, but none of the lines on this film is near enough to the end to give really accurate results. A more satisfactory test is given by the copper and nickel data (Tables IV and V), where there is a considerable number of lines at very high angles. In all 26 measurements the agreement between observed and calculated values of  $\sin^2 \theta$  is never worse than about 1 part in 5,000, corresponding to 1 part in 10,000 in lattice spacing. The accuracy of the measurement in parts per 100,000 in lattice spacing is shown in the last column of Tables IV and V.

Table II. Powder Photograph of Gallium.

Iron  $K_\alpha$  Radiation, Resolved  $\alpha$  doublets.

Line	$\sin^2 \theta$		Indices Radiation		Intensity			
	Observed	Calculated	$hkl$	$K_\alpha$	Observed	Calculated		Tetragonal Structure
						Laves' Structure		
						$m = .080$ $p = .153$	$m = .080$ $p = .159$	
21	.7580	$\left\{ \begin{array}{l} .7578 \\ .7583 \end{array} \right.$	206 026	$\alpha_1$ $\alpha_1$	9	8	9	10
22	.7640	$\left\{ \begin{array}{l} .7609 \\ .7614 \end{array} \right.$	206 026	$\alpha_2$ $\alpha_2$				
23	.7937	.7938	411	$\alpha_1$	9	9	10	18
24	.7970	.7970	411	$\alpha_2$				
25	.8442	$\left\{ \begin{array}{l} .8435 \\ .8469 \end{array} \right.$	142 142	$\alpha_1$ $\alpha_2$	4	4	4	2
26	.8509	.8507	324	$\alpha_1$				
27	.8541	.8542	324	$\alpha_2$	9	8	11	8
28	.8741	.8741	117	$\alpha_1$				
29	.8776	.8776	117	$\alpha_2$	13	14	10	14
30	.9169	$\left\{ \begin{array}{l} .9154 \\ .9169 \end{array} \right.$	420 240	$\alpha_1$ $\alpha_1$				
31	.9206	$\left\{ \begin{array}{l} .9192 \\ .9206 \end{array} \right.$	420 240	$\alpha_2$ $\alpha_2$	6	6	7	4
32	.9415	.9413	226	$\alpha_1$				
33	.9453	.9452	226	$\alpha_2$	7	7	8	14

The values for the most accurate lines near the end of the film are considerably better. Thus the 251  $\alpha_1$ , 153  $\alpha_2$  and  $\alpha_1$ , and 513  $\alpha_2$  and  $\alpha_1$  lines do not deviate by more than 1 part in 25,000 from the mean result and the greatest deviation occurs in the weakest line. In the copper film the 417  $\alpha_1$ , 435  $\alpha_2$  and  $\alpha_1$ , and 219  $\alpha_2$  and  $\alpha_1$  lines give a maximum deviation of 1 part in 20,000 from the mean. The average agreement of the ten decisive lines on the nickel and copper films is 1 part in 40,000. This may be taken as the probable accuracy of the determination.

### Structure Determination.

The missing spectra of the iron film (Table III) have been classified in four groups. Three groups include the systematic absences

- a)  $0kl$  where  $k$  or  $l$  is odd
- b)  $h k 0$  where  $h$  or  $k$  is odd
- c)  $hkl$  where  $k + l$  is odd.

Table III. Missing Spectra  $FeK_{\alpha}$  Radiation.

Indices $hkl$	Calculated $\sin^2 \theta$	Why Absent <sup>1)</sup>	Indices $hkl$	Calculated $\sin^2 \theta$	Why Absent <sup>1)</sup>	Indices $hkl$	Calculated $\sin^2 \theta$	Why Absent <sup>1)</sup>
001	.016	$a, c$	223	.511	$c$	$305\alpha_2$	.8142	$c$
100	.046	$b$	312	.522	$c$	$035\alpha_2$	.8153	$a$
010	.046	$a, b, c$	132	.523	$c$	$330\alpha_1$	.8245	$b, c$
101	.062	$c$	303	.556	$c$	$330\alpha_2$	.8279	$b, c$
011	.062	$a, c$	033	.558	$a, c$	$107\alpha_1$	.8282	$c$
110	.092	$b, c$	205	.583	$c$	$017\alpha_1$	.8283	$a$
[012]	.110	$a, c$	025	.584	$a, c$	$107\alpha_2$	.8316	$c$
003	.144	$a, c$	320	.596	$b$	$017\alpha_2$	.8317	$a$
112	.156	$c$	230	.597	$b, c$	$331\alpha_1$	.8405	$d, 0$
103	.189	$c$	[313]	.602	$d, 0$	$412\alpha_1$	.8417	$c$
013	.190	$a$	[321]	.612	$c$	[ $331\alpha_2$ ]	.8439	$d, 0$
201	.199	$c$	[016]	.622	$a, c$	$412\alpha_2$	.8451	$c$
021	.199	$a, c$	[125]	.629	$c$	[ $234\alpha_1$ ]	.8513	$c$
210	.230	$b, c$	[232]	.661	$c$	[ $234\alpha_2$ ]	.8548	$c$
120	.230	$b$	[116]	.667	$c$	$315\alpha_1$	.8568	$d, 0$
[121]	.245	$c$	[034]	.669	$a, c$	$135\alpha_1$	.8578	$d, 0$
[212]	.293	$c$	314	.714	$c$	$315\alpha_2$	.8603	$d, 0$
[014]	.302	$a, c$	134	.715	$c$	$135\alpha_2$	.8613	$d, 0$
203	.327	$c$	323	.740	$c$	$403\alpha_1$	.8756	$c$
023	.328	$a, c$	233	.741	$d, 1$	[ $043\alpha_1$ ]	.8776	$a, c$
114	.348	$c$	401	.749	$c$	$403\alpha_2$	.8792	$c$
213	.373	$d, 1$	041	.751	$a, c$	$043\alpha_2$	.8812	$a, c$
123	.373	$c$	225	.767	$c$	$332\alpha_1$	.8885	$c$
221	.383	$c$	410	.779	$b, c$	$332\alpha_2$	.8920	$c$
005	.400	$a, c$	140	.781	$b$	[ $413\alpha_1$ ]	.9215	$d, l$
300	.412	$b, c$	007	.783	$a, c$	$143\alpha_1$	.9233	$c$
030	.413	$a, b, c$	$141\alpha_1$	.7956	$c$	$413\alpha_2$	.9253	$d, l$
301	.428	$c$	$402\alpha_1$	.7958	$d, 0$	$143\alpha_2$	.9271	$c$
031	.430	$a, c$	[ $042\alpha_1$ ]	.7978	$d, 1$	$421\alpha_1$	.9314	$c$
222	.431	$d, 1$	$141\alpha_2$	.7988	$c$	$241\alpha_1$	.9328	$c$
105	.446	$c$	$402\alpha_2$	.7991	$d, 0$	$421\alpha_2$	.9352	$c$
015	.446	$a, c$	$042\alpha_2$	.8010	$d, 1$	$241\alpha_2$	.9366	$c$
310	.458	$b, c$	$216\alpha_1$	.8037	$c$	$207\alpha_1$	.9654	$c$
130	.459	$b, c$	$126\alpha_1$	.8041	$d, 1$	$027\alpha_1$	.9659	$a, c$
[311]	.475	$d, 0$	$216\alpha_2$	.8070	$c$	$333\alpha_1$	.9682	$d, l$
[032]	.477	$a, c$	$126\alpha_2$	.8074	$d, 1$	$207\alpha_2$	.9694	$c$
[214]	.485	$c$	$305\alpha_1$	.8109	$c$	$027\alpha_2$	.9699	$a, c$
115	.492	$d, 0$	$035\alpha_1$	.8120	$a$	$333\alpha_2$	.9722	$d, l$

1)  $a = 0kl$  where  $k$  or  $l$  is odd.  $b = h k 0$  where  $h$  or  $k$  is odd.  $c = hkl$  where  $k + l$  is odd.  $d =$  «accidentally» absent. The figure following  $d$  (0 or 1) indicates the calculated intensity for Laves' structure on the same scale as Tables I and II. Indices in square brackets indicate that the reflection if it occurred would be obscured by a measured reflection. e. g. [012] would be at exactly the same angle as 102



Table IV. Powder Photograph of Gallium with Nickel  $K_\alpha$  Radiation. Resolved  $\alpha$  doublets only.

$hkl$	Radiation	Calculated Intensity	$\sin^2 \theta$		$\frac{da}{a} \cdot 10^5$
			Calculated	Observed	
431	$\alpha_1$	64	.8511 <sub>5</sub>	.8513	— 9
431	$\alpha_2$	32	.8551	.8551	+ 1
326	$\alpha_1$	28	.8580	.8584	
424	$\alpha_1$	9	.8586		
244	$\alpha_1$	21	.8597		
326	$\alpha_2$	14	.8620		
424	$\alpha_2$	5	.8626	.8632	— 7
415	$\alpha_1$	98	.8631		
244	$\alpha_2$	11	.8637		
415	$\alpha_2$	50	.8671	.8670	+ 8
511	$\alpha_1$	24	.8840	?	
502	$\alpha_1$	22	.8855	.8869	— 1
151	$\alpha_1$	32	.8861		
342	$\alpha_1$	108	.8869		
511	$\alpha_2$	12	.8881		
502	$\alpha_2$	11	.8896	.8907	
151	$\alpha_2$	16	.8902 <sub>5</sub>		
342	$\alpha_2$	55	.8910		
137	$\alpha_1$	90	.9100	.9102	— 10
137	$\alpha_2$	46	.9142 <sub>5</sub>	.9142 <sub>5</sub>	+ 2
128	$\alpha_1$	31	.9175	.9176	— 7
128	$\alpha_2$	16	.9217 <sub>5</sub>	.9216 <sub>5</sub>	+ 7
433	$\alpha_1$	10	.9448	Not observed	
433	$\alpha_2$	5	.9492		
406	$\alpha_1$	11	.9582 <sub>5</sub>		
046	$\alpha_1$	80	.9597		
406	$\alpha_2$	6	.9627	.9639 <sub>5</sub>	+ 3
046	$\alpha_2$	43	.9641 <sub>5</sub>		
513	$\alpha_1$	158	.9776 <sub>5</sub>	.9777	— 3
153	$\alpha_1$	216	.9798	.9798 <sub>5</sub>	— 2
513	$\alpha_2$	89	.9822	.9821 <sub>5</sub>	+ 4
153	$\alpha_2$	124	.9843 <sub>5</sub>	.9843 <sub>5</sub>	+ 2
251	$\alpha_1$	170	.9867 <sub>5</sub>	.9868	— 2

It is quite clear from this table that Laves' conclusions regarding the space group are entirely correct. It is unnecessary to reiterate his arguments, and it may be concluded at once that the space-group is  $V_h^{18}$ .

The missing spectra which do not fit in with the above scheme are classified in Table VI. The approximate value of the parameters  $m$  and  $p$  may be improved by trial and error methods. Laves gives alternative values for  $p$ , either 0.159 or 0.153. Calculations for these alter-

Table V. Powder Photograph of Gallium with Copper  $K_\alpha$  Radiation. Resolved  $\alpha$  doublets only.

$hkl$	Radiation	Calculated Intensity	$\sin^2 \theta$		$\frac{da}{a} \cdot 10^5$
			Calculated	Observed	
251	$\alpha_1$	46	.8521	.8522	— 11
251	$\alpha_2$	23	.8563	.8563	— 1
146	$\alpha_1$	6	.8576	—	—
146	$\alpha_2$	3	.8619	—	—
237	$\alpha_1$	13	.8727	—	—
119	$\alpha_1$	43	.8770	.8769	+ 4
237	$\alpha_2$	7	.8770		
522	$\alpha_1$	39	.8807 <sub>5</sub>	.8812	
119	$\alpha_2$	22	.8813 <sub>5</sub>		
522	$\alpha_2$	20	.8851	.8861	
504	$\alpha_1$	19	.8859		
344	$\alpha_1$	46	.8871	.8913	
504	$\alpha_2$	10	.8903		
344	$\alpha_2$	24	.8915 <sub>5</sub>	.9076	+ 9
308	$\alpha_1$	119	.9077 <sub>5</sub>		
308	$\alpha_2$	61	.9123	.9122 <sub>5</sub>	— 11
440	$\alpha_1$	20	.9281	.9283	
440	$\alpha_2$	10	.9327	.9327	
253	$\alpha_1$	7	.9329		
253	$\alpha_2$	4	.9376	.9440	
426	$\alpha_1$	17	.9436		
246	$\alpha_1$	38	.9445	.9487	
426	$\alpha_2$	9	.9483		
246	$\alpha_2$	20	.9492	.9639	— 1
219	$\alpha_1$	66	.9639		
442	$\alpha_1$	3	.9685 <sub>5</sub>	.9686 <sub>5</sub>	+ 3
219	$\alpha_2$	36	.9687		
442	$\alpha_2$	2	.9724	.9775 <sub>5</sub>	+ 1
435	$\alpha_1$	220	.9776		
435	$\alpha_2$	124	.9824 <sub>5</sub>	.9824	+ 5
417	$\alpha_1$	56	.9879	.9879 <sub>5</sub>	— 3

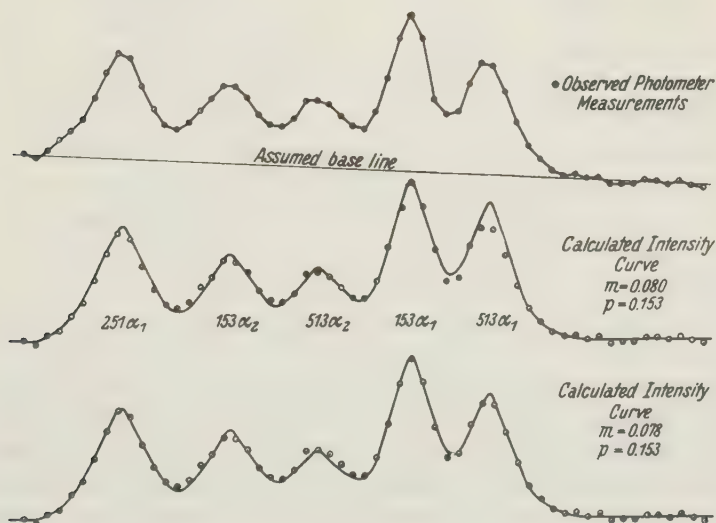
natives are in Tables I and II compared with the observed photometer measurements. The photometer data for the iron film are not particularly accurate as owing to the difficulty of grinding the crystal, comparatively large particles were used. With a probable accuracy of about 10% it is scarcely possible to distinguish between Laves' alternative values for  $p$ . However the last three lines on the gallium film do seem to indicate a preference for the lower value of  $p$ .

Table VI. Classification of "Accidentally" Absent Spectra.

$3kl$ always absent	}	viz. 331, 315, 333. (314, 313 are obscured by 131, 133.)
when $h+k$ is even		
$hk3$ always absent	}	viz. 213, 233, 413.
when $h+k$ is odd		
$hk5$ always absent	}	viz. 115, 315, 135.
when $h+k$ is even		
$hk2$ is absent or comparatively weak	}	viz. 222, 402, 042 absent. 002, (202, 022) present.
when $h+k$ is even		
Hence $m$ is approximately $\frac{30}{360} = .08$		
$p$ is approximately $\frac{54}{360} = .15$ .		

Intensity calculations for the earlier structure of Jaeger, Terpstra and Westenbrink are shown alongside. These are much further from the observed intensities.

A more accurate evaluation of the atomic coordinates was made from photometer measurements of the highly dispersed lines at the end of the nickel film. The ratios of the 513 reflections to the 153 reflections are very sensitive to the value of  $m$ . A comparison of the observed photometer curve taken from these lines with artificial curves constructed for different values of  $m$  shows that Laves' value is slightly too high. Figure 1 is a graphical comparison of observed and calculated intensities, for 513, 153 and 251.

Fig. 1. Determination of  $m$  Parameter of Gallium.

The photometer measurements (indicated by circles) give integrated intensity values taken over a width of 0.1 millimetre of film and a height of three millimetres. Readings on two sides of the film are superimposed. By these methods the effects of grain size are averaged out and it is very easy to differentiate the position of the background of general radiation. Drawing a straight line through the mean of the points which correspond to background measurements, the most probable position for the base line is obtained. In the two lower diagrams of figure 1 the observed photometer measurements are plotted, measuring from the assumed base line. With the same base line, curves are constructed corresponding to the calculated intensity values. It is obvious that the lower curve agrees with the observed values within experimental error, whereas the upper curve lies much too far above the observed points for the  $513\alpha_1$  reflection.

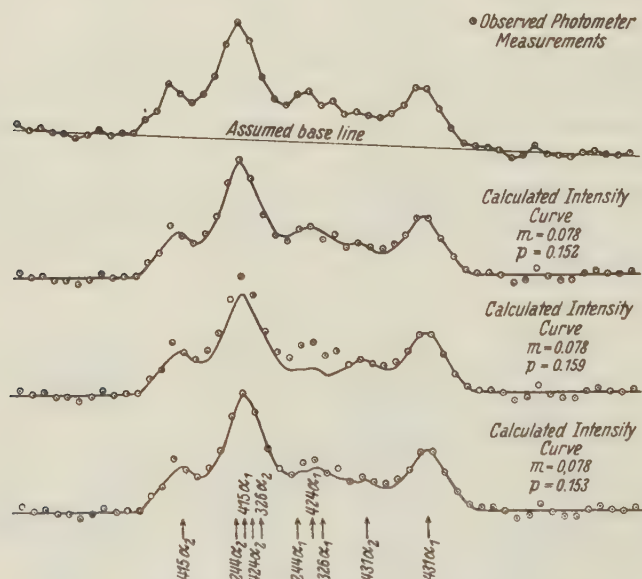


Fig. 2. Determination of  $p$  Parameter of Gallium.

Figure 2 is interesting as an illustration of the way in which a highly complicated group of reflections can be utilised for accurate determinations of parameters. This group includes  $415\alpha_2$ ,  $244\alpha_2$ ,  $415\alpha_1$ ,  $424\alpha_2$ ,  $326\alpha_2$ ,  $244\alpha_1$ ,  $424\alpha_1$ ,  $326\alpha_1$ ,  $431\alpha_2$  and  $431\alpha_1$ . Amongst these are a number of lines which are relatively insensitive to parameter changes and one or two lines which are extremely sensitive to changes in the



values of the  $p$  parameter, especially the 326 reflection. The insensitive lines provide a scale of comparison for the sensitive lines. Since the whole group occupies a very small range of angles, the correction factors which are usually troublesome in powder photographs, viz. absorption,  $f$ -curve, temperature factor, have no influence on the comparison. Further the absolute conversion of photometer measurements to intensity values is of little importance since the shape of the curve is in question rather than its actual magnitude. In the theoretical curves a certain width must be assumed for each reflection, and the intensity distributed accordingly. However it is not difficult to determine the standard width and shape of line, from the actual measurements.

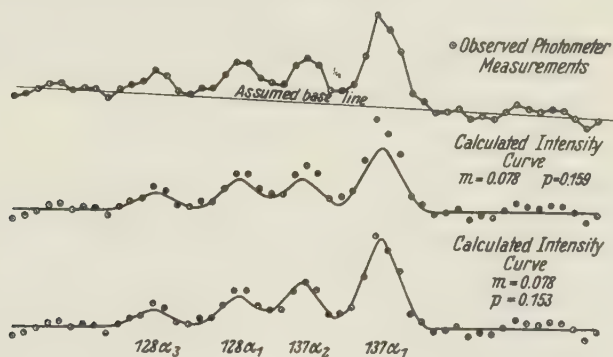


Fig. 3. Determination of  $p$  Parameter of Gallium.

Figure 2 shows that the value  $p = 0.159$  is impossible. A slightly better agreement is shown for  $p = 0.152$  instead of  $p = 0.153$ . Figure 3 confirms these conclusions, showing  $p = 0.159$  to be impossible. The scale is here less easy to fix but has been chosen to be consistent with the scales in figures 1 and 2. The difference in angle is not sufficient to cause any appreciable error due to temperature factor etc.

A special advantage of this method of determining parameters is that it shows at a glance the probable accuracy of the determination. If the parameter is incorrect the observed points lie off the calculated curve by an amount exceeding the experimental error. The latter is of the same order as the variation in the background of general radiation in the neighbourhood of the line. By reducing the amount of background variation it should be possible to determine parameters to any desired degree of accuracy, and thus to obtain interatomic distances far more accurately than is usual. In some instances this may be of considerable interest.

## Description of Structure.

Eight atoms of gallium occupy an orthorhombic unit cell of dimensions  $a = 4.5167 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.5107 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6448 \text{ \AA}$ . The space-group is  $V_h^{18}$  and the atomic coordinates are

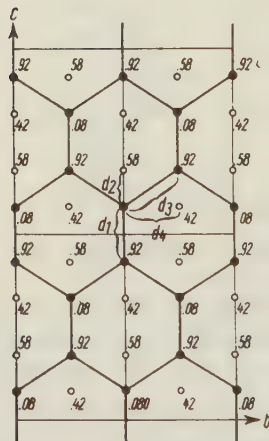
$$(m \ o \ p) \quad (m + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \bar{p}) \quad (\bar{m} + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, p) \quad (\bar{m} \ o \ \bar{p}) \\ (m, \tfrac{1}{2}, p + \tfrac{1}{2}) \quad (m + \tfrac{1}{2}, 0, \bar{p} + \tfrac{1}{2}) \quad (\bar{m} + \tfrac{1}{2}, 0, p + \tfrac{1}{2}) \quad (\bar{m}, \tfrac{1}{2}, \bar{p} + \tfrac{1}{2})$$

where

$$m = 0.0785 \pm .0005 \text{ and } p = 0.1525 \pm .0005.$$

Each atom has 1 neighbour at  $2.437 \pm .01 \text{ \AA}$   $d_1$  in Figure  
 2 neighbours at  $2.706 \pm .003 \text{ \AA}$   $d_2$  in Figure  
 2 neighbours at  $2.736 \pm .003 \text{ \AA}$   $d_4$  in Figure  
 2 neighbours at  $2.795 \pm .004 \text{ \AA}$   $d_3$  in Figure

The next 2 neighbours at  $3.727 \pm .004 \text{ \AA}$ .



Hume-Rothery has suggested that gallium should conform to the general rule<sup>1) 2)</sup> for elements of the *B* sub-group of the periodic table, each atom having  $8 - n$  neighbours, where  $n$  is the group number. For gallium, this means that every atom should have 5 neighbours. The simplest possible arrangement of the kind is that described by Laves as the ideal tetragonal gallium structure, in which each atom (*A*), has one nearest neighbour (*B*) on the one side ( $d_1$  in figure 4), and four equidistant neighbours (*CDEF*) on the other side ( $d_2$  and  $d_3$  in figure 4). There are only three variables in the ideal structure: — (1) a distance  $d_1$ , (2) equal distances  $d_2$  and  $d_3$ , (3) equal angles  $C\hat{A}D$  ( $d_2 d_2$ ) or  $E\hat{A}F$  ( $d_3 d_3$ ). These three quantities would fix the cell dimensions and the parameter  $p$ . If, as Laves proposed, the ideal structure contained regular hexagons,  $\sphericalangle d_2 d_2 = \sphericalangle d_3 d_3 = 120^\circ$ . These angles are however not fixed either by symmetry or interatomic distances.

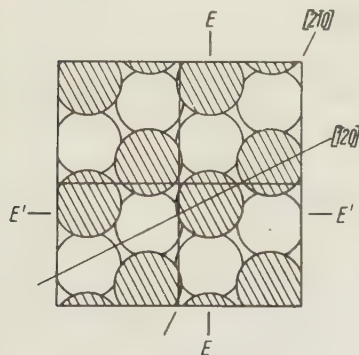


Fig. 6.

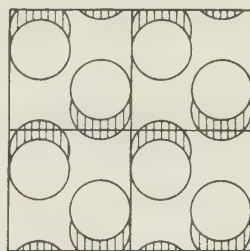


Fig. 7.

Fig. 6. Projection on (004). Plain circles are at height  $pc$ ; shaded circles are at  $(\frac{1}{2} - p)c$ .

Fig. 7. Projection on (004). Shaded circles are at height  $(\frac{1}{2} - p)c$ ; plain circles at  $(\frac{1}{2} + p)c$ .

In the actual gallium structure it is found that the angles  $d_2 d_2$  and  $d_3 d_3$  are much less than  $120^\circ$ , being  $113^\circ$  and  $108^\circ$ , respectively. If each were exactly  $109^\circ 28'$ , the relation of atom *A* to atoms *CD* and *EF* would be that of the centre atom to form corner atoms of a body centred cube. The grouping of the five atoms *ACDEF* is therefore of a normal type, though somewhat distorted. The distortion increases the distance  $d_3$

1) Bradley, A. J., Philos. Mag. 48 (1924) 477.

2) Hume-Rothery, W., Philos. Mag. 9 (1930) 65.

relative to  $d_2$  and increases the angle  $d_2 d_2$  relative to  $d_3 d_3$ . The slight difference in length between the  $a$  and  $b$  axes of the crystal tends to equalise the distances but exaggerates the angular changes. Perhaps this is the reason why the  $a$  and  $b$  axes are so nearly equal.

The effect of the distortion is to introduce a considerable number of interbond angles around  $109\frac{1}{2}^\circ$  as the following table shows:

Interbond Angles in Increasing Order of Magnitude.

$58\frac{1}{2}^\circ$  (2),  $59\frac{1}{2}^\circ$  (2),  $62^\circ$  (2)

$85^\circ$  (2)

$99\frac{1}{2}^\circ$  (2),  $106\frac{1}{2}^\circ$ ,  $108^\circ$ ,  $111^\circ$ ,  $113^\circ$ ,  $115\frac{3}{4}^\circ$  (2),  $118\frac{1}{2}^\circ$  (2).

$140\frac{1}{2}^\circ$ ,  $144^\circ$  (2).

The values about  $60^\circ$  are due to closed triangles, typical of close-packing.

### Summary.

A redetermination of the crystal structure of metallic gallium by the X-ray powder method confirmed Laves' orthorhombic structure, but photographs with nickel  $K_\alpha$  radiation showed that all three axes were different in length.

$a = 4.5167 \pm 0.0001 \text{ \AA}$   $b = 4.5107 \pm 0.0001 \text{ \AA}$   $c = 7.6448 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ .

The axial ratios are

$$a : b : c = 1 : 0.99868 : 1.69257.$$

The space-group is  $V_h^{18}$ . The atomic coordinates are given on page 314.

The values of  $m$  and  $p$  of Laves were on the whole confirmed, but were obtained more accurately by comparing the observed photometer measurements with artificial photometer curves, in an original manner.

The author thanks Professor W. L. Bragg, F.R.S. for his kind interest in the work, which was carried out in the Physical Laboratories of the University of Manchester. The author is indebted to Mr. T. Willcox, M.Sc. for some assistance in the work.

Received 5th June 1935.



# The Structure of the electrolytical oxide Layer on Aluminium.

By

E. J. W. Verwey,

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven-Holland.

## Summary.

The structure of cubic  $\gamma'$ - $Al_2O_3$ , formed by the electrolytical oxidation of  $Al$ , is described as an averaged structure of the cations. The unit cell contains 4 O-ions in face-centred positions;  $2\frac{2}{3}$   $Al^{3+}$  ions are distributed statistically over all the interstices between the  $O^{2-}$  ions in such a way that 70% of the  $Al^{3+}$  have a coordination number 6 and 30% a coordination number 4 with regard to the oxygen.  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  and  $\gamma$ - $Al_2O_3$  are intermediate cases between the amorphous and the completely arranged state.

Burgers, Claassen and Zernike<sup>1)</sup> have examined the crystal structure of the thin oxide layer that is formed by the electrolytic oxidation of an aluminium electrode. They found that the structure of this oxide varies according to the method of preparation of the oxide layer.<sup>2)</sup>

Sometimes it consists of amorphous  $Al_2O_3$  (formation in oxalic acid solution). Under other conditions the X-ray diagrams showed that a cubic form of  $Al_2O_3$  is obtained (formation in boric acid solution). The X-ray diagram of this cubic oxide proves that it is closely related to  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . The spectograms are, however, not identical. Both the amorphous oxide and the cubic form are transformed into  $\gamma$ - $Al_2O_3$  when the substances are heated during a few hours at 900°. We will denote the cubic oxide of Burgers, Claassen and Zernike by  $\gamma'$ - $Al_2O_3$ .

In a previous paper<sup>3)</sup> we discussed the structure of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  and  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , and ascribed to these substances a spinel structure with a number of cation places vacant (averaged structure).  $\gamma$ - $Al_2O_3$  contains 32 oxygen ions in the unit cell ( $a = 7.90$  Å). The structure of  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  will be the subject of this note.

The study of the diagram of  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  revealed that  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  can be described as a face-centred lattice with 4 oxygen ions in the cell ( $a = 3.95$  Å)<sup>4)</sup>. This needs  $2\frac{2}{3}$   $Al$  ions per unit cell. Just as for  $\gamma$ - $Al_2O_3$

1) Burgers, W. G., Claassen, A., and Zernike, J., Z. Physik 74 (1932) 593.

2) Cf. also van Geel, W. Ch., and Emmens, H., Physica 1 (1934) 415.

3) Verwey, E. J. W., Z. Kristallogr. 91 (1935) 65. — Note added in proof: Quite recently the structure of these  $\gamma$ -oxides has been described and affirmed independently by G. Hägg, Nature, May 25<sup>th</sup> 1935, (with G. Söderholm) Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 88, and 95.

4) Our  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  is apparently not identical with  $\varepsilon$ - $Al_2O_3$ , found recently by

we will have to consider this number as an average, and the  $Al$  atoms will be in a way distributed statistically over the lattice.

We know from the work of W. L. Bragg on the structure of the silicates that  $Al^{3+}$  occurs in oxygen lattices with both the coordination numbers 4 and 6. The  $2\frac{2}{3}Al^{3+}$  ions can therefore be placed in the octahedron holes or in the tetrahedron holes; of these holes respectively 4 and 8 are available per unit cell. This means that we could deduce the structure of  $\gamma'-Al_2O_3$  possibly from a cell of the  $NaCl$  type (octahedron holes) or of the cubic  $ZnS$  type (4 tetrahedron holes) by removing on the average one third of the cations, or of the  $Li_2O$  type (all 8 tetrahedron holes) by removing two third of the cations. However, placing  $\frac{2}{3}$  cation in each of the positions (4c) or (4d), or placing  $\frac{1}{3}$  cation in the positions (8e), we find that in all cases the calculated intensities do not agree with the observed ones.

We made therefore the calculation assuming that the  $Al^{3+}$  ions are distributed statistically over both octahedron and tetrahedron positions. Then, two possibilities exist: distribution over 4 octahedron positions and 4 tetrahedron positions (in Wyckoff's notation: (4c) + (4d)), or distribution over all available interstices of both types ((4c) + (8e)). Only the latter leads to a good agreement with the observed intensities. Hence, the ions are placed in the following positions, where  $f$  denotes a factor ( $0 < f < 1$ ) indicating the fraction of the cations that chooses  $Al^6$  positions:

$4O^{2-}$ at (4b):	0 0 0	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
$\frac{2}{3} \cdot f Al^{3+}$ at (4c):	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}00$	$0\frac{1}{2}0$	$00\frac{1}{2}$
$\frac{2}{3} (1-f) Al^{3+}$ at (8e):	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$
	$-\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$

The calculated intensities are tabulated for different values of  $f$ . For the calculation, the atomic scattering factors of  $Al^{3+}$  and  $O^{2-}$  given by James and Brindley<sup>1)</sup> were used. The intensities were calculated with the aid of

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} m \cdot S^2$$

( $m$  = multiplicity of the plane,  $S$  = structure factor of the reflexion). The absorption and the thermal factor were neglected.

The lines of the X-ray diagram ( $Cu-K_\alpha$  radiation) of  $\gamma'-Al_2O_3$  are very diffuse. We give in the table their estimated intensities ( $w$  = weak,

A. Steinheil, who examined, with the aid of electronic rays, the thin oxide layer formed by the oxidation of aluminium in the air at room temperature.  $\epsilon-Al_2O_3$  is said to have a cubic face-centred lattice, but the side-length of the unit cell is reported to be 5.35 Å (Ann. Physik (5) 19 (1934) 465).

1) James, R. W., and Brindley, G. W., Z. Kristallogr. 78 (1934) 470.

$m$  = moderate,  $s$  = strong,  $sss$  = very strong). Columns 4, 5 and 6 give the calculated intensities in an arbitrary scale. We notice that a satisfactory agreement is obtained for  $f$  = about 0.7.

$\sin^2 \theta$ ( $a = 3.95 \text{ \AA}$ )	$hkl$	intensity (est.)	$f = \frac{1}{2}$	$f = \frac{2}{3}$	$f = 0.7$
0.114	111	w	4	1	1.8
0.152	200	sss	21	35	30
0.304	220	sss	34	34	34
—	311	(not obs.)	0	0.4	0.2
0.456	222	m	2.4	6	3.8
0.607	400	ms	6	6	6
—	331	(not obs.)	0	0.2	0.1
0.759	420	ms	5.3	12	9
0.911	422	s	31	31	31

The structure of  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  may therefore be described as a simple face-centred lattice of oxygen ions in which the  $Al^{3+}$  ions are distributed over all the available interstices in such a way that about 70% of the latter occupy an octahedron hole (coordination number 6) and 30% a tetrahedron hole (coordination number 4).

The structure of  $\gamma$ - $Al_2O_3$  could be described as a regular compilation of different cubes  $A$  and  $B$ ; the cubes  $A$  contain 4 oxygen ions and 4 or less  $Al^6$  ions (the index denotes the coordination number), the cubes  $B$  contain 4 oxygen ions and 2 or less  $Al^4$  ions. Equal amounts of  $A$  and  $B$  cubes are arranged according to a  $NaCl$ -lattice. The ratio of  $Al^6$  and  $Al^4$  is restricted by the limits

$$16 \text{ } Al^4 : 5\frac{1}{2} \text{ } Al^6 = 75 : 25$$

$$\text{and } 13\frac{1}{2} \text{ } Al^4 : 8 \text{ } Al^6 = 62\frac{1}{2} : 37\frac{1}{2}.$$

The first is obtained when only  $Al^4$  atoms ( $8 - 2\frac{2}{3} = 5\frac{1}{3}$ ), the latter when only  $Al^6$  are removed ( $16 - 2\frac{2}{3} = 13\frac{1}{3}$ ). The actual ratio  $Al^6 : Al^4$  in  $\gamma$ - $Al_2O_3$  must be somewhere between these extremes. This ratio is therefore in both oxides ( $\gamma$  and  $\gamma'$ ) about the same (70 : 30).

This coincidence suggests that the averaged structure of  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  might possibly be obtained by an irregular compilation of the  $A$  and  $B$  cubes present in spinel  $Al_2O_3$ . However, such a structure conflicts the X-ray data.

### Discussion.

The difference between  $\gamma$ - $Al_2O_3$  and  $\gamma'$ - $Al_2O_3$ , though both averaged structures, is a difference in the degree of incomplete arrangement. Both oxides have a cubic close packed oxygen lattice. In  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  the cations are distributed quite statistically over all the interstices (with the only restriction that  $Al^6 : Al^4 = 70 : 30$ ), in  $\gamma$ - $Al_2O_3$  a partial arran-

gement exists since a number of cations and vacant positions are distributed over 24 definite (spinel) positions ( $= \frac{1}{2}$  of the available octahedron  $+ \frac{1}{8}$  of the tetrahedron-interstices).

Averaged positions for the cations were found for a few other compounds, e. g.  $Li_2O \cdot Fe_2O_3$ <sup>1)</sup> and  $\alpha\text{-}Ag_2HgI_4$ <sup>2)</sup>. They both belong to the "partially arranged" type. Only in the latter substance also a number of vacant positions participate in the statistical distribution.

In  $\alpha\text{-}Ag_2HgI_4$  the cations are in a (partially) "fluid state"; especially the  $Ag^+$  ions jump frequently from one  $AgI$  position (4a) to another. Below  $50^\circ$  the  $Ag^+$  ions "crystallize" and take definite positions with a regular arrangement of the cations ( $\beta\text{-}Ag_2HgI_4$ ). The averaged structure of  $\alpha\text{-}Ag_2HgI_4$  is therefore a consequence of the thermal agitation.

The  $\gamma$ -oxides, and  $\gamma'\text{-}Al_2O_3$ , have no transition point and no high electrolytical cation conductivity. Their cations are in a "partially amorphous" ( $\gamma\text{-}Al_2O_3$ ) or entirely in the "amorphous" ( $\gamma'\text{-}Al_2O_3$ ) state. These averaged structures are obviously a consequence of the impossibility or improbability of a simple arrangement of the cations in the face centred  $O^{--}$  lattice. Actually, for a ratio cation: anion  $= 2:3$ , it is not possible to place a definite number of cations in a cubic cell, unless the cell is made improbably large. A cubic arrangement of the anions and the cations can therefore only be reconciled with an incomplete arrangement of the latter. A complete arrangement of both ions might only be effected by a lower symmetry, or by a rearrangement of the oxygen into a hexagonal close packing. The latter is realized by the transformation of  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  into  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  (above  $1000^\circ C.$ ).

$\gamma'\text{-}Al_2O_3$  and  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  can be considered as a first and second step from the amorphous to the completely arranged state. The second step ( $\gamma' \rightarrow \gamma$ ), from "amorphous" to partially arranged cations, can be realized by a careful heating of  $\gamma'\text{-}Al_2O_3$ . Moreover, all kinds of intermediate states seem to exist. A complete  $\gamma$ -arrangement is only present in  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  when crystallized from melts containing  $Li_2O$  (" $\zeta\text{-}Al_2O_3$ " of H. B. Barlett, cf. previous article).

The diagrams of Burgers, Claassen and Zernike (l. c.) show that  $\gamma$ -oxide prepared by the heating ( $900^\circ$ ) of  $Al_2O_3$ -hydrate, or electrolytically formed  $Al_2O_3$ , is still in an intermediate state between  $\gamma'$  and  $\gamma$ ; this is indicated by the relatively weak intensities of the reflexions that belong solely to the larger cell.

1) Posnjak, E., and Barth, T. F. W., Physic. Rev. **38** (1931) 2234.

2) Ketelaar, J. A. A., Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 436; Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 327; cf. also Strock, L. W., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 441.

Eindhoven, 24<sup>th</sup> April 1935.

Received May 23<sup>rd</sup>, 1935.



# Der arithmetische Begriff der Kristallklasse und die darauf fußende Ableitung der Raumgruppen.

Von

Paul Niggli und Werner Nowacki in Zürich.

(Mit 2 Textfiguren.)

## I. Arithmetische Methode. (Von W. N.)

A. Im Anschluß an die Arbeiten von L. Bieberbach (1) und G. Frobenius (10, 11) hat J. J. Burckhardt (2—6) eine arithmetische Methode zur Ableitung der ebenen ( $RG^2$ ) und räumlichen Bewegungsgruppen ( $\equiv$  Raumgruppen,  $RG^3$ ) bei bekannten Kristallklassen entwickelt<sup>1)</sup>. Dabei ergab sich die Einführung eines arithmetischen Begriffs der Kristallklasse, der enger als der in der gewöhnlichen geometrischen Kristallographie angewandte ist. »Mit der Kristallklasse werden wir ... alle diejenigen als äquivalent betrachten, die aus ihr durch unimodulare ganzzahlige Transformation hervorgehen, aber auch nur diese.« (5, S. 164.) Für gewöhnlich nennt man in der geometrischen Kristallographie zwei Klassen dann äquivalent, wenn sie durch eine beliebige lineare homogene Transformation auseinander hervorgehen. Die Anwendung des neuen Begriffs der Kristallklasse — wir wollen sie im Gegensatz zur  $g$ -Klasse der geometrischen Kristallographie  $\alpha$ -Klasse nennen — gestattete die Deduktion der 17  $RG^2$  und — mit einfachen Mitteln — der rho. und hex.  $RG^3$  und zugleich konnte J. J. Burckhardt gewisse Gesetze über die Verteilung der  $RG$  auf die  $\alpha$ -Klassen finden, die in der Schoenfliesschen Theorie nicht zutage treten.

B. In der Kristallebene existieren nach J. J. Burckhardt (4, 5) 13  $\alpha$ -Klassen, welche die 17  $RG^2$  liefern (Tab. I).

Das Koordinatensystem ist bei  $C_1, C_2, C_k, C_{2k}$  beliebig schiefwinklig, bei  $C_4, C_s, C_{2v}, C_{4v}$  rechtwinklig und bei  $C_3, C_6, C_{3v}, C_{3s}, C_{6v}$  schiefhexagonal, d. h. schiefwinklig mit dem Achsenwinkel  $60^\circ$ .  $C_s$  wird erzeugt durch Spiegelung an einer der Koordinatenachsen,  $C_k$  an einer deren Winkelhalbierenden,  $C_{2v}$  an beiden Koordinatenachsen,  $C_{2k}$  an deren Winkelhalbierenden. Die auf der Ebene normal stehenden Spiegelebenen fallen bei  $C_{3v}$  mit den hex. Koordinatenachsen zusammen, während sie bei  $C_{3s}$  gegenüber der Stellung von  $C_{3v}$  um  $30^\circ$  gedreht sind.

1) Herrn J. J. Burckhardt sei für zwei anregende Diskussionen über den Inhalt des I. und II. Abschnittes dieser Arbeit herzlich gedankt.

Tabelle I.

Nr.	$\alpha$ -Klasse	$g$ -Klasse	$RG^2$
1	$C_1$	$C_1$	$C_1^I$
2	$C_2$	$C_2$	$C_2^I$
3	$C_3$	$C_3$	$C_3^I$
4	$C_4$	$C_4$	$C_4^I$
5	$C_6$	$C_6$	$C_6^I$
6	$C_s$	$C_s$	$C_s^I, C_s^{II}$
7	$C_k$		$C_s^{III} \equiv C_k^I$
8	$C_{3v}$		$C_{2v}^I, C_{2v}^{II}, C_{2v}^{III}$
9	$C_{2k}$	$C_{2v}$	$C_{2v}^{IV} \equiv C_{2k}^I$
10	$C_{3v}$	$C_{3v}$	$C_{3v}^I$
11	$C_{3s}$		$C_{3v}^{II} \equiv C_{3s}^I$
12	$C_{4v}$	$C_{4v}$	$C_{4v}^I, C_{4v}^{II}$
13	$C_{6v}$	$C_{6v}$	$C_{6v}^I$

C. Es gibt im  $R^3$  5 rho. und 16 hex.  $\alpha$ -Klassen, wie folgende Tabelle zeigt (l. c. (5), S. 179—184), in der für die  $\alpha$ -Klassen durch Hinzufügen eines unteren Index  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... an das  $g$ -Klassen-Symbol eine neue Bezeichnung eingeführt wurde (vgl. Tab. III).

Tabelle II.

Nr.	$\alpha$ -Klasse		$g$ -Klasse	$RG^3$
	alte Bezeichnung	neue		
1	$R_1$	$C_{3\alpha}$	$C_3$	$C_3^4$
2	$R_2$	$C_{3i\alpha}$	$C_{3i}$	$C_{3i}^5$
3	$R_3$	$C_{3v\alpha}$	$C_{3v}$	$C_{3v}^5, C_{3v}^6$
4	$R_4$	$D_{3\alpha}$	$D_3$	$D_3^7$
5	$R_5$	$D_{3d\alpha}$	$D_{3d}$	$D_{3d}^5, D_{3d}^6$
1	$C_3$	$C_{3\delta}$	$C_3$	$C_3^1, C_3^2, C_3^3$
2	$C_{3i}$	$C_{3i\delta}$	$C_{3i}$	$C_{3i}^1$
3	$C_{3v}$	$C_{3v\delta}$	$C_{3v}$	$C_{3v}^1, C_{3v}^2$
4	$C_{3s}$	$C_{3v\epsilon}$	$C_{3v}$	$C_{3v}^2, C_{3v}^3$
5	$D_3$	$D_{3\delta}$	$D_3$	$D_3^2, D_3^4, D_3^6$
6	$D_3^*$	$D_{3\epsilon}$	$D_3$	$D_3^1, D_3^3, D_3^5$
7	$D_{3d}$	$D_{3d\delta}$	$D_{3d}$	$D_{3d}^3, D_{3d}^4$
8	$D_{3d}^*$	$D_{3d\epsilon}$	$D_{3d}$	$D_{3d}^1, D_{3d}^2$
9	$C_{3h}$	$C_{3h}$	$C_{3h}$	$C_{3h}^1$
10	$D_{3h}$	$D_{3h\delta}$	$D_{3h}$	$D_{3h}^3, D_{3h}^4$
11	$D_{3h}^*$	$D_{3h\epsilon}$	$D_{3h}$	$D_{3h}^1, D_{3h}^2$
12	$C_6$	$C_6$	$C_6$	$C_6^1, \dots, C_6^6$
13	$C_{6h}$	$C_{6h}$	$C_{6h}$	$C_{6h}^1, C_{6h}^2$
14	$C_{6v}$	$C_{6v}$	$C_{6v}$	$C_{6v}^1, \dots, C_{6v}^4$
15	$D_6$	$D_6$	$D_6$	$D_6^1, \dots, D_6^6$
16	$D_{6h}$	$D_{6h}$	$D_{6h}$	$D_{6h}^1, \dots, D_{6h}^4$

Auf den Unterschied zwischen denjenigen  $\alpha$ -Klassen, die zur selben  $g$ -Klasse gehören, wird in II. eingegangen werden.

## II. Geometrische Methode. (Von W. N.)

A. Der  $\alpha$ -Klassenbegriff muß selbstverständlich sein geometrisches Analogon haben. Es zeigt sich, daß der **arithmetischen Inäquivalenz** der zu einer  $g$ -Klasse gehörigen  $\alpha$ -Klassen die Verschiedenheit der **Stellung** derselben Symmetrieelemente dieser  $g$ -Klasse gegenüber einem Koordinatensystem, dessen Achsen die Richtungen und Größe eines **primitiven** Translationentripels haben und die mit Spiegelebenen oder Drehachsen zusammenfallen oder deren Zwischenwinkel halbieren, entspricht. (Dabei ist die Bezeichnung der Koordinatenachsen als  $x$ -,  $y$ -,  $z$ -Achsen, vom Sinn der Aufeinanderfolge abgesehen, willkürlich.) Zwei gleiche  $g$ -Klassen, die z. B. mit verschiedenen Translationsgruppen multipliziert werden, liefern in arithmetischem Sinne verschiedene  $\alpha$ -Klassen; aber es ist auch möglich, daß bei derselben  $g$ -Klasse und Translationsgruppe je nach der Stellung der Symmetrieelemente der  $g$ -Klasse gegenüber dem Koordinatensystem doch verschiedenen  $\alpha$ -Klassen resultieren können. Beispiele:  $R^2$ ,  $C_{3v}$ — $C_{3s}$ ;  $R^3$ ,  $C_{2v\delta}$ — $C_{2v\epsilon}$ ,  $D_{3\delta}$ — $D_{3\epsilon}$ ,  $C_{3v\delta}$ — $C_{3v\epsilon}$ ,  $D_{3\delta\delta}$ — $D_{3\delta\epsilon}$ ,  $D_{3h\delta}$ — $D_{3h\epsilon}$ ,  $D_{2d\alpha}$ — $D_{2d\delta}$ ,  $D_{2d\beta}$ — $D_{2d\gamma}$ .

Der Grund der Einführung der  $\alpha$ -Klassen in geometrischem Gewande ist derselbe wie bei der arithmetischen Methode: die neue Begriffsbildung gestaltet die Ableitung der  $RG$  einfach und klar.

B. Die 13  $\alpha$ -Klassen der Ebene präsentieren sich in folgender geometrischer Form, wobei die sogleich zu besprechende Ebenenteilung berücksichtigt wurde (Fig. 1).

Die Ableitung der 17  $RG^2$  kann durch Einbau von Symmetrieelementen in ein Translationsgitter geschehen. An Stelle des Punktgitters kann auch die ihm entsprechende Ebenenteilung in Wirkungsbereiche ( $WB$ ) [ $\equiv$  normale Diskontinuitätsbereiche, vgl. W. Nowacki (12)] nach der Methode E. S. Fedoroffs betrachtet werden. Die  $WB$  der ebenen Translationsgitter sind spezielle Parallelogone: Rechtecke (Quadrate) oder Hexagone (reg. Sechsecke). Es hat also ein Einbau der auf der Ebene normal stehenden Symmetrieelemente: Di-, Tri-, Tetra-, Hexagynen, Spiegel- und Gleitspiegelebenen in ein System parallel gelagerter  $WB$  zu erfolgen. Der einfachste Fall ergibt sich offenbar durch Einbau einer ganzen  $\alpha$ -Klasse in die Zentren der  $WB$ , wodurch die sog. »symmorphen« **Raumsysteme** (arithmetisch gesprochen: Null-

Lösungen der Frobeniusschen Kongruenzen) entstehen, deren es folglich 13 ( $C_1^I$ — $C_{6v}^I$ ) (Fig. 1) gibt, wie längst bekannt ist (E. S. Fedoroff (9)). Die graphische Darstellung erhält man durch Aneinanderlagerung der

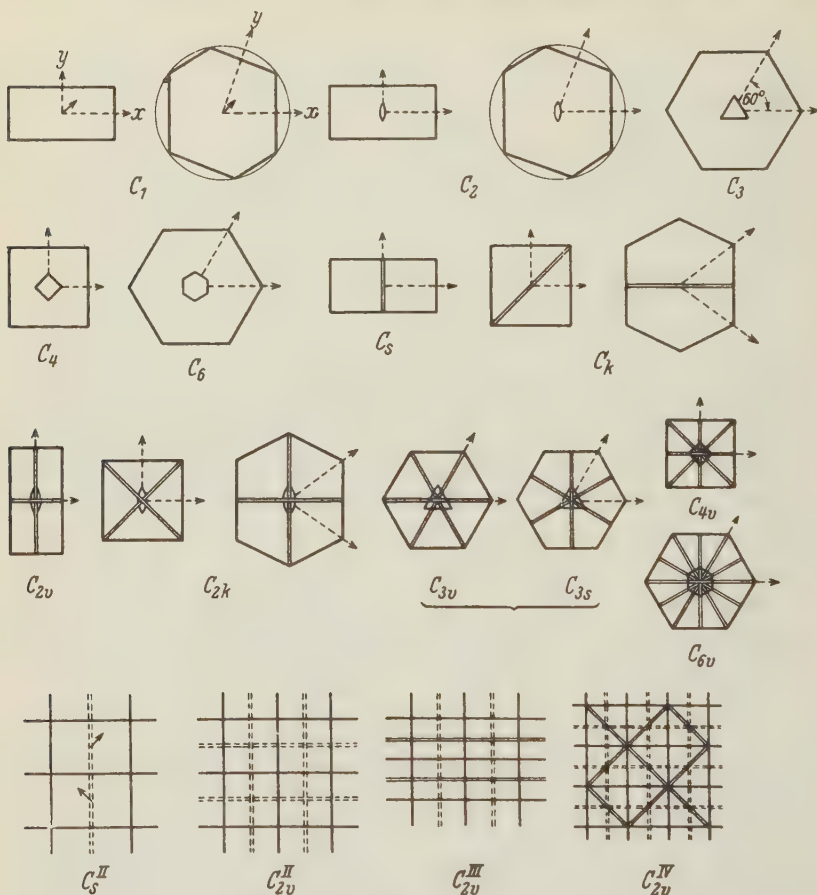


Fig. 1.

in der Fig. 1 gezeichneten WB. — Fügt man Gleitspiegelebenen hinzu, so erhält man  $C_s^{II}$  und  $C_{2v}^{II}$  (Fig. 1); Spiegel- und Gleitspiegelebenen zusammen ergeben  $C_{2v}^{III}$  und  $C_{4v}^{II}$ : 4 sog. »asymorphe« Systeme, total  $13 + 4 = 17$   $RG^3$ .

C. Um die Tabelle der dreidimensionalen  $\alpha$ -Klassen zu vervollständigen, hat man erstens zu untersuchen, mit welchen der 14 Translationsgruppen die 32  $g$ -Klassen kombiniert werden können und zweitens,



ob bei gleicher  $g$ -Klasse und Translationsgruppe die Stellung der Symmetrieelemente gegenüber dem oben definierten Koordinatensystem verschieden sein kann. Führt man dies durch, so resultieren 73  $a$ -Klassen, die in Tabelle III zusammen mit den entsprechenden symmorphen, hemi- und asymmorphen  $RG^3$  vereinigt sind. In der letzten Kolonne ist die totale Zahl der einer  $a$ -Klasse entsprechenden  $RG^3$  angegeben.

Anmerkung. Richtet man sein Augenmerk nur auf die Verschiedenheit der Translationsgruppen, ohne die Stellung der Symmetrieelemente zu berücksichtigen, so erhält man im Raum  $66 = 73 - 7$  der 73, in der Ebene  $12 = 13 - 1$  der 13  $a$ -Klassen.  $a$ -Klassen, die sich bei

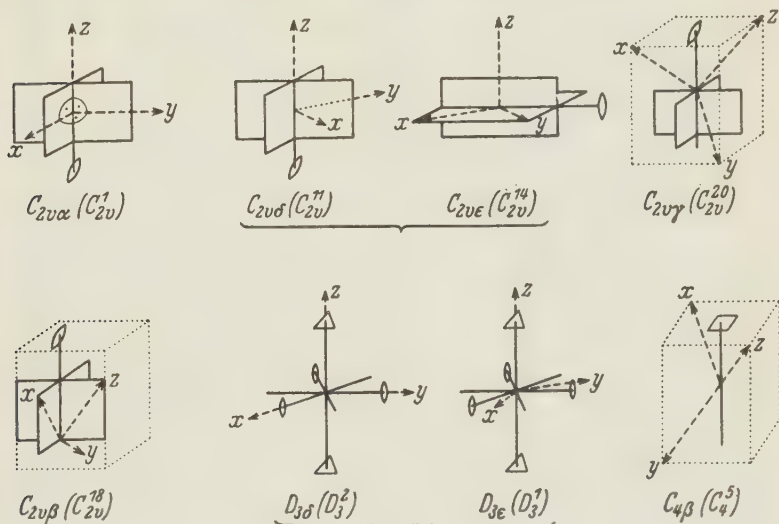


Fig. 2.

gleicher Translationsgruppe in der Stellung der Symmetrieelemente unterscheiden, sind in den Tabellen I, II, III und der Fig. 2 mit einer geschweiften Klammer zusammengefaßt.

Alle  $a$ -Klassen brauchen nicht abgebildet zu werden. Die folgenden Beispiele werden zur Erläuterung genügen (Fig. 2).

Die Ableitung der  $RG^3$  kann wieder durch Einbau der Symmetrieelemente: Di-, Tri-, Tetra-, Hexagynen, -Helikogynen, Di-, Tetra-, Hexagynoiden, Spiegel- und Gleitspiegelebenen, in Kombinationen, wie sie durch die 73  $a$ -Klassen gegeben werden, in ein Translationsgitter bzw. in die dazugehörige Raumteilung in  $WB$  geschehen. Die  $WB$  der räumlichen Translationsgitter sind spezielle Paralleleeder und genau untersucht (B. Delaunay (7, 8)).

Tabelle III.

Nr.	$\alpha$ -Klasse	Sym. $RG^3$	Hemisym. $RG^3$	Asym. $RG^3$	Tot. Anzahl
1	$C_1$	$C_1^1$			1
2	$C_i$	$C_i^1 \equiv S_2^1$			1
3	$C_{s\alpha}$	$C_s^1$	$C_s^2$		2
4	$C_{s\beta}$	$C_s^3$	$C_s^4$		2
5	$C_{2\alpha}$	$C_2^1$		$C_2^2$	2
6	$C_{2\beta}$	$C_2^3$			1
7	$C_{2h\alpha}$	$C_{2h}^1$	$C_{2h}^4$	$C_{2h}^{2,5}$	4
8	$C_{2h\beta}$	$C_{2h}^3$	$C_{2h}^6$		2
9	$C_{2v\alpha}$	$C_{2v}^1$	$C_{2v}^{3,4,6,8,10}$	$C_{2v}^{2,7,5,9}$	10
10	$C_{2v\beta}$	$C_{2v}^{1,8}$	$C_{2v}^{1,9}$		2
11	$C_{2v\gamma}$	$C_{2v}^{2,10}$	$C_{2v}^{22,21}$		3
12}	$C_{2v\delta}$	$C_{2v}^{11}$	$C_{2v}^{1,13}$	$C_{2v}^{12}$	3
13}	$C_{2v\epsilon}$	$C_{2v}^{14}$	$C_{2v}^{15,16,17}$		4
14	$D_{2\alpha}$	$D_2^1 \equiv V^1$		$D_2^{2,3,4}$	4
15	$D_{2\beta}$	$D_2^7$			1
16	$D_{2\gamma}$	$D_2^8$		$D_2^9$	2
17	$D_{2\delta}$	$D_2^5$		$D_2^5$	2
18	$D_{2h\alpha}$	$D_{2h}^1$	$D_{2h}^{3,2,4}$	$D_{2h}^{5,7,9,12,13,11,6,8,10,14,16,15}$	16
19	$D_{2h\beta}$	$D_{2h}^{2,3}$	$D_{2h}^{2,4}$		2
20	$D_{2h\gamma}$	$D_{2h}^{2,5}$	$D_{2h}^{2,3}$	$D_{2h}^{28,27}$	4
21	$D_{2h\delta}$	$D_{2h}^{1,9}$	$D_{2h}^{21,20,22}$	$D_{2h}^{17,18}$	6
22	$C_{3\alpha}$	$C_3^1$			1
23	$C_{3i\alpha}$	$C_{3i}^1 \equiv S_6^2$			1
24	$C_{3v\alpha}$	$C_{3v}^5$	$C_{3v}^6$		2
25	$D_{3\alpha}$	$D_3^7$			1
26	$D_{3d\alpha}$	$D_{3d}^5$	$D_{3d}^6$		2
27	$C_{3\delta}$	$C_3^1$		$C_3^2 = 3$	2 (+ 1)
28	$C_{3i\delta}$	$C_{3i}^1$			1
29}	$C_{3v\delta}$	$C_{3v}^1$	$C_{3v}^3$		2
30}	$C_{3v\epsilon}$	$C_{3v}^2$	$C_{3v}^4$		2
31}	$D_{3\delta}$	$D_3^9$		$D_3^4 = 6$	2 (+ 1)
32}	$D_{3\epsilon}$	$D_3^1$		$D_3^3 = 5$	2 (+ 1)
33}	$D_{3d\delta}$	$D_{3d}^3$	$D_{3d}^4$		2
34}	$D_{3d\epsilon}$	$D_{3d}^1$	$D_{3d}^2$		2
35	$C_{3h}$	$C_{3h}^1$			1
36}	$D_{3h\delta}$	$D_{3h}^3$	$D_{3h}^4$		2
37}	$D_{3h\epsilon}$	$D_{3h}^1$	$D_{3h}^2$		2
38	$C_{4\alpha}$	$C_4^1$		$C_4^{3,2} = 4$	3 (+ 1)
39	$C_{4\beta}$	$C_4^5$		$C_4^6$	2
40	$S_{4\alpha}$	$S_4^1$			1
41	$S_{4\beta}$	$S_4^2$			1

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	$\alpha$ -Klasse	Sym. $RG^3$	Hemism. $RG^3$	Asym. $RG^3$	Tot. Anzahl
42	$C_{4v\alpha}$	$C_{4v}^1$	$C_{4v}^{2,5,6}$	$C_{4v}^{3,4,7,8}$	8
43	$C_{4v\beta}$	$C_{4v}^9$	$C_{4v}^{10}$	$C_{4v}^{11,12}$	4
44	$C_{4h\alpha}$	$C_{4h}^1$	$C_{4h}^3$	$C_{4h}^{2,4}$	4
45	$C_{4h\beta}$	$C_{4h}^5$		$C_{4h}^6$	2
46	$D_{2d\alpha}$	$D_{2d}^1 \equiv V_d^1$	$D_{2d}^2$	$D_{2d}^{3,4}$	4
47	$D_{2d\delta}$	$D_{2d}^5$	$D_{2d}^{6,7,8}$		4
48	$D_{2d\beta}$	$D_{2d}^9$	$D_{2d}^{10}$		2
49	$D_{2d\gamma}$	$D_{2d}^{11}$		$D_{2d}^{12}$	2
50	$D_{4\alpha}$	$D_4^1$		$D_4^{2,5,6,8=7,4=8}$	6 (+ 2)
51	$D_{4\beta}$	$D_4^9$		$D_4^{10}$	2
52	$D_{4h\alpha}$	$D_{4h}^1$	$D_{4h}^{2,3,4}$	$D_{4h}^{5,6,7,8,9,10,14}$ $D_{4h}^{13,12,11,15,16}$	16
53	$D_{4h\beta}$	$D_{4h}^{17}$	$D_{4h}^{18}$	$D_{4h}^{19,20}$	4
54	$C_6$	$C_6^1$		$C_6^{6,4=5,2=3}$	4 (+ 2)
55	$C_{6v}$	$C_{6v}^1$	$C_{6v}^2$	$C_{6v}^{3,4}$	4
56	$C_{6h}$	$C_{6h}^1$		$C_{6h}^2$	2
57	$D_6$	$D_6^1$		$D_6^{6,4=5,2=3}$	4 (+ 2)
58	$D_{6h}$	$D_{6h}^1$	$D_{6h}^2$	$D_{6h}^{3,4}$	4
59	$T_2$	$T^1$		$T^4$	2
60	$T_\beta$	$T^2$			1
61	$T_\gamma$	$T^3$		$T^6$	2
62	$T_{h\alpha}$	$T_h^1$	$T_h^2$	$T_h^6$	3
63	$T_{h\beta}$	$T_h^3$	$T_h^4$		2
64	$T_{h\gamma}$	$T_h^5$		$T_h^7$	2
65	$T_{d\alpha}$	$T_d^1$	$T_d^4$		2
66	$T_{d\beta}$	$T_d^2$	$T_d^5$		2
67	$T_{d\gamma}$	$T_d^3$		$T_d^6$	2
68	$O_\alpha$	$O^1$		$O^{2,6=7}$	3 (+ 1)
69	$O_\beta$	$O^3$		$O^4$	2
70	$O_\gamma$	$O^5$		$O^8$	2
71	$O_{h\alpha}$	$O_h^1$	$O_h^2$	$O_h^{3,4}$	4
72	$O_{h\beta}$	$O_h^5$	$O_h^6$	$O_h^{7,8}$	4
73	$O_{h\gamma}$	$O_h^9$		$O_h^{10}$	2
				Total	219 (+ 11)

Durch Multiplikation der  $\alpha$ -Klassen mit je einer passenden Translationsgruppe ergeben sich die »symmorphen« Raumgruppen, deren es folglich 73 gibt, wie schon E. S. Fedoroff (9) ableitete (Tabelle III). Als Fortsetzung müßten die übrigen 146 (+ 11) nicht-symmorphen  $RG^3$

durch Einbau von Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen in eine Raumteilung in *WB* deduziert werden, doch tritt dabei eine gewisse Schwierigkeit auf, die erst noch überwunden werden muß.

Bei Anwendung des *a*-Klassenbegriffs wird auch die von P. Niggli (Krystallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, S. 103/05) eingeführte rein arithmetische Definition der sieben Kristallsysteme nach der Zahl der automorphen Substitutionen (bzw. dem Maß) der definierenden quadratischen Form vollkommen eindeutig, weil die Doppelstellung der  $C_3$ -,  $C_{3v}$ -,  $C_{3i}$ -,  $D_3$ -,  $D_{3d}$ -g-Klassen dahinfällt.

Zusammenfassend kann die Burckhardtsche Theorie als die arithmetische Formulierung einer Methode in der Raumgruppenlehre, welche E. S. Fedoroff auf geometrische Weise entwickelte, bezeichnet werden.

### III. Die *da*-Klassen. (Von P. N.)

Die 32 Kristallklassen geben nur die Punktsymmetrieverhältnisse an, die den Kristallen phänomenologisch zukommen ohne Rücksicht auf die metrischen Verhältnisse. Es ist daher pädagogisch richtig, sie abzuleiten ohne primäre Systemszusammenfassung und vor der Erledigung der Frage nach den kristallographischen Achsen. Da die Translationsgruppe gleichfalls als Symmetrieeigenschaft angesprochen werden darf, ist die in I. und II. vorgenommene Erweiterung zu den *a*-Klassen eine gegebene. Aus ihnen entsteht die Gesamtheit der Raumsysteme auf zweierlei Arten:

1. durch Berücksichtigung der zusammengesetzten Operationen: Gleitspiegelung und Schraubung unter Belassung der Translationsgruppe und des grundsätzlichen Charakters der übrigen Symmetrieeoperationen (siehe I und II) oder
2. dadurch, daß Punktsymmetrie und Translationsgruppe beibehalten werden, jedoch durch Stellungswechsel, d. h. innere Zwillingsbildung aus niedrig symmetrischen höher symmetrische Raumsysteme gebildet werden.

Das letztere ist ein Aufbauprozeß, bei dessen Durchführung man vorteilhaft die Theorie der Hauptpunkte benützt. Er sei hier nicht näher erläutert. Beliebter und theoretisch vielleicht auch sinngemäßer sind die Abbauprozesse, nach den zwei Syngonien kubisch und hexagonal. Die Zahl (57) und Art der resultierenden Kristallklassen, wobei jetzt die Lage der Symmetrieverhältnisse einer pseudokubischen oder pseudo-hexagonalen Metrik gegenüber eine Rolle spielt, ist, ohne Berücksichtigung der spezifischen Art der Translationsgruppe, aus P. Niggli:



Lehrbuch der Mineralogie, Bd. II, Seite 651 bis 662 ersichtlich<sup>1)</sup>. Werden die Art der Translationsgruppe und die Stellung der Symmetrieelementscharen zu den Translationsrichtungen bei der Unterscheidung mitverwendet, so ergeben sich neue Zusammenfassungen. Man kann hierbei wie bei der Aufstellung der  $a$ -Klassen zunächst zwischen Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen, Drehungs- und Schraubenachsen keinen Unterschied machen. Da derartige Klassen gewissermaßen durch Untergruppenbildung und Deformation aus kubisch holodrischen oder hexagonal holodrischen  $a$ -Klassen hervorgehen, seien sie  $da$ -Klassen genannt, im Gegensatz zu den 57  $dq$ -Klassen. Unterscheiden wir Fälle nicht voneinander, die zugleich als schwache Deformationen der einen oder stärkere einer anderen Translationsgruppe deutbar sind (z. B. Beziehung der Rhomboëder zu den drei kubischen Translationsgruppen), so müssen wir notwendigerweise die gleichen 73 Klassen bekommen, die oben als arithmetische bezeichnet wurden. Interessant ist jetzt jedoch die Verteilung dieser Klassen auf die 33  $dq$ -Klassen der kubischen Hyposyngonie und die 24  $dq$ -Klassen der hexagonalen Syngonie. Solange wir verlangen, daß die Symmetrieelementscharen ihrem Wesen nach in der Deformationsgruppe gleichbleiben wie in der zugehörigen Höchstsymmetriegruppe, ist diese Zuordnung keinesfalls willkürlich. Ja, es eröffnet sich hier ein Weg zur Fixierung der möglichen Pseudosymmetrien der Raumsysteme. Naturgemäß steht sie im engsten Zusammenhang mit der Aufteilung der Gitterkomplexe, deren Deformation und Vieldeutigkeit. Zunächst seien unter den oben genannten Voraussetzungen nur die symmorphen Raumsysteme betrachtet, die ihrerseits nach Tabelle III Repräsentanten von  $a$ -Klassen sind, die je nach Umständen 1—16 Raumsysteme enthalten.

## Kubische Hyposyngonie.

$O_h$	$O_{h\alpha}$	$O_{h\beta}$	$O_{h\gamma}$	} Kubische Syngonie
$O$	$O_\alpha$	$O_\beta$	$O_\gamma$	
$T_d$	$T_{d\alpha}$	$T_{d\beta}$	$T_{d\gamma}$	
$T_h$	$T_{h\alpha}$	$T_{h\beta}$	$T_{h\gamma}$	
$T$	$T_\alpha$	$T_\beta$	$T_\gamma$	
<hr/>				
$D_{3d}$		$D_{3d\alpha}$		} Rhomboedrische Abbaugruppe
$D_3$		$D_{3\alpha}$		
$C_{3v}$		$C_{3v\alpha}$		
$C_{3i}$		$C_{3i\alpha}$		
$C_3$		$C_{3\alpha}$		

1) Dort sind auch durch Zeichnungen die Symbole erläutert, die in der ersten Kolonne der nachfolgenden Tabellen auftreten. Es ist jetzt lediglich in Rücksicht auf die »Internationalen Tabellen« an Stelle von  $V$  das Symbol  $D_2$  gesetzt worden.

$D_{4h}$	$D_{4h\alpha}$	$D_{4h\beta}$	Tetragonale Abbaugruppe
$D_4$	$D_{4\alpha}$	$D_{4\beta}$	
$C_{4v}$	$C_{4v\alpha}$	$C_{4v\beta}$	
$C_{4h}$	$C_{4h\alpha}$	$C_{4h\beta}$	
$[D_{2d}]H$	$D_{2d\alpha}$	$D_{2d\beta} \quad   \quad D_{2d\gamma}$	
$[D_{2d}]N$	$D_{2d\delta}$	$D_{2d\gamma} \quad   \quad D_{2d\beta}$	
$S_4$	$S_{4\alpha}$	$S_{4\beta}$	Kubische Hyposynгонie ohne wirtelige Hauptachse
$C_4$	$C_{4\alpha}$	$C_{4\beta}$	
$[D_{2h}]H$	$D_{2h\alpha}$	$D_{2h\beta}$	
$[D_{2h}]N$	$D_{2h\delta}$	$D_{2h\gamma}$	
$[D_2]H$	$D_{2\alpha}$	$D_{2\beta}$	
$[D_2]N$	$D_{2\delta}$	$D_{2\gamma}$	
$[C_{2v}]H$	$C_{2v\alpha}$	$C_{2v\beta}$	Kubische Hyposynгонie ohne wirtelige Hauptachse
$[C_{2v}]N$	$C_{2v\delta}$	$C_{2v\gamma}$	
$[C_{2v}]M$	$C_{2v\epsilon}$	$C_{2v\beta}$	
$[C_{2h}]H$	$C_{2h\alpha}$	$C_{2h\beta}$	
$[C_{2h}]N$	$C_{2h\alpha}$	$C_{2h\beta}$	
$[C_2]H$	$C_{2\alpha}$	$C_{2\beta}$	
$[C_2]N$	$C_{2\alpha}$	$C_{2\beta}$	Hexagonale Synгонie
$[C_6]H$	$C_{6\alpha}$	$C_{6\beta}$	
$[C_6]N$	$C_{6\alpha}$	$C_{6\beta}$	
$C_6$	$C_6$	$C_6$	
$C_1$	$C_1$	$C_1$	
Hexagonale Hyposynгонie.			
$D_{6h}$	$D_{6h}$		Hexagonale Synгонie
$D_6$	$D_6$		
$C_{6v}$	$C_{6v}$		
$C_{6h}$	$C_{6h}$		
$C_6$	$C_6$		
$D_{3h}$	$D_{3hd}$	$D_{3he}$	
$C_{3h}$	$C_{3h}$		Hexagonale Synгонie
$D_{3d}$	$D_{3dd}$	$D_{3de}$	
$D_3$	$D_{3d}$	$D_{3e}$	
$C_{3v}$	$C_{3vd}$	$C_{3ve}$	
$C_{3i}$	$C_{3id}$		
$C_3$	$C_{3d}$		
$D_{3h}$	$D_{3hd}$		Hexagonale Synгонie
$D_3$	$D_{3d}$		
$[C_{3v}]H$	$C_{3vd}$		
$[C_{3v}]N$	$C_{3ve}$		
$[C_{2h}]H$	$C_{2h\alpha}$		
$[C_{2h}]N$	$C_{2h\beta}$		
$[C_2]H$	$C_{2\alpha}$		Hexagonale Hyposynгонie
$[C_2]N$	$C_{2\beta}$		
$[C_6]H$	$C_{6\alpha}$		
$[C_6]N$	$C_{6\beta}$		
$C_6$	$C_6$		
$C_1$	$C_1$		

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß, abgesehen von den 15 kubischen Raumsystemsklassen, die 5 rhomboedrischen mit rhomboedrischer Translationsgruppe, die 16 tetragonalen und die 9 rhombischen mit einfacher, allseitig flächenzentrierter oder innenzentrierter Translationsgruppe nur kubisch deutbar sind. Lediglich zur hexagonalen Hyposyngonie gehören außer den 16 Raumgruppen mit hexagonaler Syngonie keinerlei Raumsysteme. Alle hypoexagonalen rhombischen, monoklinen und triklinen Klassen sind deformativ auch kubisch deutbar. Der Deformationsreihe nach hat man somit zunächst 45 kubisch-pseudokubische, 16 hexagonal-pseudoexagonale (= trigonale) und 12 »sowohl — als auch« — Raumsystemsklassen. Bei den letzteren ist es natürlich im Einzelbeispiel bei metrisch geringer Deformation durchaus gerechtfertigt, zu entscheiden, ob die Zuordnung zu pseudoexagonal oder pseudokubisch besser sei. Bei starker Deformation werden jedoch Anklänge an beide Reihen auftreten müssen, die eine Entscheidung erschweren oder verunmöglichen. Ebenso ist es bereits im rhomboedrischen und tetragonalen System bei stärkeren Abweichungen in der Metrik unsinnig, zwischen Hinneigung zu kubisch allseitig flächenzentriertem oder innenzentriertem Gitter unterscheiden zu wollen, da z. B. bei tetragonal-pseudokubischer Metrik innerhalb der Änderung des Achsenverhältnisses von  $1:1$  zu  $1:\sqrt{2}$  der Wechsel auftritt. In rhombischen Klassen vertauschen sich  $\gamma$ - und  $\beta$ -Gruppen systematisch nach  $H$ - und  $N$ -Klassen. Das ist genau der Standpunkt, den der Verfasser vor 10 Jahren im »Lehrbuch der Speziellen Mineralogie« eingenommen hat. Er unterschied nur in der engeren kubisch-pseudokubischen Gruppe nach hexaedrischem, oktaedrischem oder rhombendodekaedrischem Typus und stellte den Deformationsserien nach einer typischen (Pseudo)-Tetragyre bzw. (Pseudo)-Hexagyre »die Kristalle von mehr oder weniger ausgesprochen niedriger Symmetrie, mit nur geringen, aber mehrfachen Anklängen an kubische, tetragonale bzw. hexagonale Symmetrieverhältnisse« gegenüber. Nach der erweiterten Ableitung der *da*-Klassen zeigt es sich, daß diese Klassifikation tatsächlich dem Wesen der Raumsystemsbeziehungen am besten gerecht wird.

Einer Ergänzung bedürfen unsere obigen Ausführungen indessen. In ihnen ist ganz in Übereinstimmung mit einer leider immer noch verbreiteten Meinung der Translationsgruppe als solcher zu große Bedeutung zugemessen. In Wirklichkeit sind der Charakter der Symmetrieebenen-scharen und die Beziehungen dieser Scharen zueinander ebenso wichtig, denn Gleitung und Schraubung enthalten auch Translationskomponenten. Nun kann man die Scharen  $C_2^1$  oder  $C_2^2$  als Untergruppen von  $C_2^3$ ,  $C_2^1$

oder  $C_s^2$  als Untergruppen von  $C_s^3$ ,  $C_s^2$  auch als Untergruppe von  $C_s^4$  auffassen. Ebenso ist in  $C_3^4$  sowohl  $C_3^1$  als  $C_3^2$  und  $C_3^3$  enthalten.  $C_4^3$  enthält in sich  $C_2^1$ ,  $C_2^2$ ,  $C_2^3$ ,  $C_4^1$ ,  $C_4^2$ .  $C_4^6$  enthält in sich  $C_2^3$ ,  $C_2^1$ ,  $C_2^2$ , läßt sich auch nach  $C_4^2$  und  $C_4^4$  abbauen usw. Da die Einteilung in kubische und hexagonale Hyposyngonie das Abbauprinzip als leitendes Prinzip in sich schließt, ist keine Notwendigkeit vorhanden, die Translationsgruppe zu bewahren und den internen Abbau der Symmetrieelementarscharen auszuschließen. Nimmt man letzteres mit in Kauf, so bedeutet dies zum Beispiel, daß die  $\alpha$ -Klassen auch Reste von  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Klassen sein können usw. (aber nicht umgekehrt). Es ist daher weniger Gewicht zu legen auf die Anwesenheit von  $C_s^1$ ,  $C_s^2$  oder  $C_2^1$  bzw.  $C_2^2$  (da diese auch Reste von  $C_2^3$  bzw.  $C_s^3$  oder  $C_s^4$  sein können) als auf die Anwesenheit von  $C_2^3$  bzw.  $C_s^3$  oder  $C_s^4$  usw. Es kann auch eine  $\beta$ -rhomboedrische Klasse als Rest einer  $\alpha$ -rhomboedrischen Klasse gedeutet werden, d. h. Strukturen, die sich symmetriegemäß nur auf eine  $\delta$ -Klasse beziehen, zeigen trotzdem noch innige Verwandtschaft mit kubischen Strukturen. Auch bei diesem internen Abbau lassen sich engere und weitere Verwandtschaftsgrade unterscheiden. In  $C_s^1$  oder  $C_s^2$  gibt es z. B. zweierlei ungleichwertige Symmetrieebenen. Sollen die Spiegelebenen in  $C_s^1$  bzw. die Gleitspiegelebenen in  $C_s^2$  als Reste von  $C_s^3$  gedeutet werden, so müßten sie zunächst eigentlich unter sich gleichwertig bleiben. Nun gibt es unter den hemisymmetrischen und asymmetrischen Raumgruppen der Klassen mit einfacher Translationsgruppe solche, bei denen durch zusätzliche Symmetrieelemente die an sich zweierlei Spiegelebenen einer Schar  $C_s^1$  oder  $C_s^2$  gleichwertig werden. Dann entstehen ja auch oft bei besonderer Punktlage Gitterkomplexe, die denen zentrierter Translationsgruppe gleichwerden. Solche, besonders asymmetrische Raumsysteme einer  $\alpha$ -Klasse sind daher in erster Linie zugleich als Raumsysteme einer  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder eventuell  $\delta$ - bzw.  $\varepsilon$ -Klasse deutbar. Es ist gewiß kein Zufall, daß derartige Raumsysteme wie z. B.  $D_{2h}^{15}$ ,  $D_{2h}^{16}$  häufig gefunden werden; sie vereinigen in sich die Möglichkeit, Deformationsstrukturen verschiedener kubischer, aber auch hexagonaler Provenienz zu gestalten. Da in Tabelle III die Raumsysteme einer Klasse wenigstens nach dem Charakter symmetrisch, hemisymmetrisch, asymmetrisch geordnet sind, sei hier auf eine genauere Untersuchung der engeren Verwandtschaftsverhältnisse der  $\alpha$ -Raumsysteme mit anderen Raumsystemen, sowie analoger Beziehungen verzichtet, um so mehr, als schließlich der weitere Abbau doch noch Ungleichwertigkeiten der Elemente einer Symmetrieelementarschar erzeugen kann.

Wenn allgemein von Deformationsstrukturen oder von Zugehörig-



keit zu kubischer bzw. hexagonaler Hyposynгонie gesprochen wird, so darf natürlich nie darunter verstanden werden, daß notwendigerweise eine einfache Deformation die niedriger symmetrischen Gitterkomplexe in kubische oder hexagonale rückführe. Jeder Abbau kann ja aus früher gleichwertigen Punkten einen Teil als ungleichwertige aussondern; sie brauchen dann nicht von der gleichen Teilchensorte besetzt zu sein. Die Pseudosymmetrie ergibt sich oft nur als Gesamtbild, oder in der Metrik, lediglich teilweise bereits in den Hauptbindungsverhältnissen. Die genannte Raumsystemklassifikation zeigt, ob tatsächlich in komplexeren Fällen die Kennzeichnung als Untergruppe höherer Symmetrie möglich ist; dadurch wird sie zu einem wertvollen Hilfsmittel der Systematik. Einige Beispiele mögen zur Erläuterung dienen; sie zeigen auch, wie weitgehend die Voraussagen im Lehrbuch der »Speziellen Mineralogie« bestätigt wurden.

Die Mineralien der Glimmergruppe und ihrer Verwandten sind im genannten Lehrbuch zu den im engeren Sinne pseudohexagonalen Mineralien gezählt worden, wie Graphit und Bruzit, deren Baumotive sie in gewissem Sinne kombiniert enthalten. Hypohexagonal mußte es sich um ein  $[C_{2h}]_N$  handeln, dem in erster Linie die Raumgruppen  $C_{2h}^3$  und  $C_{2h}^6$  zugeordnet sind. Sie sind tatsächlich wichtige Raumgruppen dieser Mineralien. Die pseudorhomboedrische Entwicklung ist durch die Bindungen der Sechserkoordination vorgezeichnet. Die Seite 353 des Lehrbuches erwähnte Dimorphie des Serpentin ist bestätigt worden. Ebenfalls zu  $[C_{2h}]_N$  hypohexagonal gehörig sind die Amphibole beschrieben worden; ein lineares Bauelement parallel der pseudohexagonalen  $c$ -Achse konnte auch aus den Daten der Morphologie herausgelesen werden. In der Tat ist  $C_{2h}^3$  das zugehörige Raumsystem. Es sind Bänder, die nach  $c$  pseudohexagonal angeordnet sind; da sie nach der  $b$ -Achse Breitenentwicklung aufweisen, tritt die Spaltbarkeit nach (010) zurück. Der pseudohexagonale Bau der einzelnen Bänder ( $Si_4O_{11}$ ) ist für die Morphologie von geringer Bedeutung; diese wird, da silikatische Anionenkomplexe vorkristallin bereits bestanden, weit mehr durch die Anordnung der Bänder und die Bindungsrichtungen über die Sechserkoordinationsstellen bedingt (daher die pseudorhomboedrischen Endflächen). Analoge Bestätigungen haben die Aussagen über die Pyroxenstruktur (hypotetragonal, Raumsystem  $C_{2h}^3$ , der prismatischen Spaltbarkeit) erfahren.

Besonders interessant gestaltet sich die Nachprüfung der Angaben über die Olivin- und Feldspatstruktur. Beide Mineralarten wurden ihres komplexen Verhaltens wegen zu der »Mischgruppe« gezählt; Olivin

mit starkem Anklang an pseudohexagonal, Feldspat an pseudotetragonal bis pseudokubisch. In der Tat ist Olivin trotz des im engeren Sinne pseudohexagonalen *O*-Verbandes stärker von hexagonal abweichend als Amphibol oder Glimmer, da er  $D_{2h}^{16}$  angehört, also auch internen Abbau der Symmetrieelementscharen besitzt. Voll und ganz hat sich bei den Feldspäten die Analogie mit dem kubisch-rhombendodekaedrischen Typus bestätigt. Das im Lehrbuch genannte pseudokubische Parallelepiped ist tatsächlich innenzentriert. Die ausgesprochen tetragonal prismatische Entwicklung nach der *a*-Achse hat ihren Grund in röhrenartigen, pseudotetragonal angeordneten *Si-Al-O*-Verbänden nach dieser Richtung. Daher die Spaltbarkeit und die Unterschiede im Verhalten pseudokubisch zusammengehöriger Formen. Nichts zu tun mit dem pseudotetragonalen bzw. pseudokubischen Charakter der Mineralart hat die Zusammensetzung dieser Röhren aus Viererringen, so wenig wie in den Amphibolen die Sechseringe des Anionenskelettes metrisch von Bedeutung sind. Auch bei den Feldspäten sind die Anordnung der Ringe bzw. Röhren und die Bindung über die Kationen morphologisch ausschlaggebend. Man darf nie nur das fertigte Kristallgebäude betrachten, es muß unter Berücksichtigung der vorgebildeten Konfigurationen der Werdeprozeß in Rechnung gestellt werden. Dann aber ergeben sich derartige interessante Wechselbeziehungen zwischen Struktur und Morphologie, daß ihr Beiseitelassen unverständlich wäre.

Ließen sich schon vor 10 Jahren Voraussagen machen, die weitgehend bestätigt wurden, so ist dies naturgemäß auf Grund der inzwischen erworbenen Erfahrungen heute weit besser möglich. Hierbei wird die Klassifikation der Raumsysteme in hypokubisch-hypotetragonale und hypohexagonale wertvolle Dienste leisten.

#### Literatur.

1. Bieberbach, L., Über die Bewegungsgruppen der Euklidischen Räume, I, Math. Ann. 70 (1910) 297; II, 72 (1912) 400.
2. Burckhardt, J. J., Die Algebren der Diedergruppen. Diss. Univ. Zürich 1928.
3. Burckhardt, J. J., Bemerkungen zur arithmetischen Berechnung der Bewegungsgruppen. Comm. Math. Helv. 2 (1930) 91.
4. Burckhardt, J. J., Zur Kristallographie. Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 1930, S. 258.
5. Burckhardt, J. J., Zur Theorie der Bewegungsgruppen. Comm. Math. Helv. 6 (1933/34) 159.
6. Burckhardt, J. J. Gruppen linearer inhomogener Substitutionen. Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 1934, S. 266.

7. Delaunay, B., Neue Darstellung der geometrischen Kristallographie. Z. Kristallogr. 84 (1932) 109.
8. Delaunay, B., Paduroff, N., Alexandroff, A., Mathematische Grundlagen der Kristallstrukturanalyse. Staatl. Techn.-theor. Verlag, Leningrad-Moskau 1934.
9. Fedoroff, E. S., Reguläre Plan- und Raumtheilung. Abh. bayer. Akad. Wiss. II. Kl. 20 (1900) 1.
10. Frobenius, G., Gruppentheoretische Ableitung der 32 Kristallklassen. Sitz.-Ber. preuß. Akad. Wiss. phys.-math. Kl. (1911) S. 681.
11. Frobenius, G., Über die unzerlegbaren diskreten Bewegungsgruppen. Ibid. (1911) S. 654.
12. Nowacki, W., Homogene Raumteilung und Kristallstruktur. Diss. E.T.H. (Im Erscheinen.)

Zürich, Juni 1935, Mineralogisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule und Universität Zürich.

Eingegangen den 21. Juni 1935.

---

# A Matrix-algebraic Development of the Crystallographic Groups<sup>1</sup>). III.

By

F. Seitz in Princeton, New Jersey (U.S.A.)<sup>2</sup>).

Part II (continuation). Microscopic Symmetry.

§ 13. The general theory of space-groups.

In the preceding paper of this series, it was shown that the most general linear transformation of interest in connection with the space-movements of the rigid crystal manifold could be written in the form

$$x' = \alpha \cdot x + a \quad (1)$$

and could be interpreted as a rotation  $\alpha$ , leaving the origin fixed, followed by a translation  $a$ . Moreover, it was found to be necessary, in any given case, that the  $\alpha$ 's form a group which leaves the translation-group of the crystal invariant, and, in point of fact, a group which is one of the thirty-two allowed groups of macroscopic symmetry. In § 12 a summary was made of the fourteen translation-groups associated with each of these rotation-groups in the sense that they are invariant under particular members of the latter set.

In addition to being invariant under one of the translation-groups, any crystal may be invariant under a more general group of translations of type (1), which we shall call a *space-group*, in which the vectors of (1) need not be primitive translations. For convenience in manipulation we shall find it of value to introduce a particular quantity connected with given  $\alpha$  and  $a$  in (1); that is, we shall introduce the quantity

$$\{\alpha | a\} \quad (2)$$

which forms a product with the coordinate vector  $x$  in the manner defined by

$$\{\alpha | a\} \cdot x = \alpha \cdot x + a. \quad (3)$$

When written in matrix form, the usefulness is easily seen because the corresponding identity is

$$\left\{ \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \right\} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (3a)$$

1) Parts I and II appear in Z. Kristallogr. 88 (1934) 413 and 90 (1935) 289. Note corrections at end of II and III.

2) Now at the University of Rochester, Rochester, New York.



and since

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

is meaningless, the result is exactly that which would be obtained if the sum of all allowable products of  $\mathbf{x}$  with the bracketed quantities were taken ( $\mathbf{a} \cdot \mathbf{x}$  in this case) and  $\mathbf{a}$  were added to the result. For two different quantities of type (2) it will be natural to define a product in such a manner that the result will correspond to the result produced when the two transformations (1) are applied to the crystal successively, so that if  $\{\mathbf{a} | \mathbf{a}\}$  is followed by  $\{\mathbf{b} | \mathbf{b}\}$  we shall define

$$\{\mathbf{b} | \mathbf{b}\} \cdot \{\mathbf{a} | \mathbf{a}\} = \{\mathbf{b} \cdot \mathbf{a} | \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{b}\}. \quad (4)$$

It is evident that if the order of factors be observed no ambiguity can result and the product is a natural one when viewed in the light of matrix notation. It is to be kept in mind that the order of operation on the left of (4) is from right to left. In the future we shall call the quantities (2) *operators* and the corresponding transformations (1) *operations* with these operators. Some of the important properties of these operators are as follows:

1. A simple translation  $\mathbf{t}$  is represented by  $\{\mathbf{e} | \mathbf{t}\}$  where  $\mathbf{e}$  is, as formerly, the unit matrix.
2. A rotation leaving the origin invariant is  $\{\mathbf{a} | \mathbf{0}\}$ .
3. The element  $\{\mathbf{b} | \mathbf{b}\}$  inverse to  $\{\mathbf{a} | \mathbf{a}\}$  in the sense

$$\{\mathbf{b} | \mathbf{b}\} \cdot \{\mathbf{a} | \mathbf{a}\} = \{\mathbf{a} | \mathbf{a}\} \cdot \{\mathbf{b} | \mathbf{b}\} = \{\mathbf{e} | \mathbf{0}\}$$

is  $\{\mathbf{a}^{-1} | -\mathbf{a}^{-1} \cdot \mathbf{a}\}$ .

4. An arbitrary operator of the type  $\{\mathbf{a} | \mathbf{a}\}$  may always be placed in the form  $\{\mathbf{a} | \mathbf{a}_p(\mathbf{a}) + \mathbf{a}_0\}$  where  $\mathbf{a}_p(\mathbf{a})$  is the component of  $\mathbf{a}$  lying in the space  $\Sigma(\mathbf{a})$  associated with the characteristic value 1 of  $\mathbf{a}$  and  $\mathbf{a}_0(\mathbf{a})$  is the component orthogonal to this. Now

$$\{\mathbf{a} | \mathbf{a}_p(\mathbf{a}) + \mathbf{a}_0(\mathbf{a})\} = \{\mathbf{e} | \mathbf{a}_p(\mathbf{a})\} \cdot \{\mathbf{a} | \mathbf{a}_0(\mathbf{a})\} = \{\mathbf{a} | \mathbf{a}_0(\mathbf{a})\} \cdot \{\mathbf{e} | \mathbf{a}_p(\mathbf{a})\}$$

so that any operation may be viewed as the result of an operation with  $\{\mathbf{a} | \mathbf{a}_0(\mathbf{a})\}$ , preceded or followed by a translation  $\{\mathbf{e} | \mathbf{a}_p(\mathbf{a})\}$  in a direction lying in  $\Sigma(\mathbf{a})$ . In order to obtain an interpretation of  $\{\mathbf{a} | \mathbf{a}_0(\mathbf{a})\}$  it is necessary to make a translation of coordinate axes, that is, to replace  $\mathbf{x}$  and  $\mathbf{x}'$  in (1) by  $\mathbf{y} + \mathbf{b}$  and  $\mathbf{y}' + \mathbf{b}$ . This yields

$$\mathbf{y}' + \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{y} + \mathbf{b}) + \mathbf{a}$$

or

$$\mathbf{y}' = \mathbf{a} \cdot \mathbf{y} + (\mathbf{a} - \mathbf{e}) \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a}. \quad (5)$$

The vector  $(\alpha - \epsilon) \cdot b$  is obviously orthogonal to  $a_p(\alpha)$  and if we determine  $b$  so that

$$(\alpha - \epsilon) \cdot b = -a_0(\alpha) \quad (6)$$

the operator corresponding to (4) becomes  $\{\alpha \mid a_p(\alpha)\}$  in the new coordinate system. Hence  $\{\alpha \mid a_0(\alpha)\}$  represents a rotation  $\alpha$  about an axis that does not pass through the origin, but passes through the point  $b$  satisfying (6).

That equation (6) possesses a solution in all cases of interest may be easily shown as follows. If  $\alpha$  is transformed to the form

$$\begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

the condition that (6) possess a solution for either sign is that

$$\begin{vmatrix} \cos \varphi - 1 & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi - 1 \end{vmatrix} \neq 0$$

for when the positive sign appears  $\alpha$  has a unit characteristic value and we are interested only in the space orthogonal to  $\Sigma(\alpha)$ . The value of this determinant is  $2(1 - \cos \varphi)$  which vanishes only in the trivial case  $\varphi = 0$ .

5. The general transformation properties of the space-groups are easily found by direct substitution. If we make a transformation of coordinates such that

$$x = A \cdot x' + t$$

in which  $x'$  is the new coordinate vector associated with the point  $x$  in the old, it is readily found that in the new system the operator  $\{\alpha \mid a\}$  becomes

$$\begin{aligned} & \{A^{-1} \mid -A^{-1} \cdot t\} \cdot \{\alpha \mid a\} \cdot \{A \mid t\} \\ &= \{A^{-1} \cdot \alpha \cdot A \mid A^{-1}(a + (\alpha - \epsilon) \cdot t)\}. \end{aligned} \quad (7)$$

When  $A = 1$ , it is seen that the result agrees with that obtained in the previous paragraph, and, similarly, when  $\alpha = \epsilon$  it is found that (7) is independent of  $t$ , a result employed in § 9, II. Equation (7) generalizes the concept of a similarity transformation introduced in § 4, I.

6. That the associative law of multiplication is valid for the operators (2) follows simply from their definition, so that we may represent the product of a number of operators unambiguously by a corresponding arrangement of symbols. Thus the product

$$\{\alpha \mid a\} \cdot \{\beta \mid b\} \cdot \dots \cdot \{\delta \mid d\}$$

may be represented by

$$\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B} \cdot \dots \cdot \mathfrak{D}$$

where

$$\mathfrak{A} = \{\alpha | a\}, \mathfrak{B} = \{\beta | b\}, \dots \mathfrak{D} = \{\delta | d\}.$$

Moreover the inverse to  $\mathfrak{A}$  may be represented by  $\mathfrak{A}^{-1}$  and the  $n^{\text{th}}$  product of  $\mathfrak{A}$  with itself by  $\mathfrak{A}^n$ .

Next, we must find the restrictions which are to be placed upon the translatory part  $a(\alpha)$  of an operator  $\{\alpha | a\}$  for which  $\alpha$  is given and has crystallographic significance. In the group to which this element belongs, all the operators  $\{\epsilon | t\}$  must be allowed translations of the form

$$\{\epsilon | t\} = \{\epsilon | n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3\} = \{\epsilon | \Gamma\} \quad (8)$$

in which the  $t$ 's are the primitive translations of one of the fourteen translation-groups and the  $n$ 's are integers. The necessary and sufficient condition to be satisfied in order that this be true is that in each operator  $\{\alpha^{-1} | a'(\alpha^{-1})\}$  for which  $\alpha^{-1}$  is the inverse to  $\alpha$  in  $\{\alpha | a(\alpha)\}$ ,  $a'(\alpha^{-1})$  satisfy the condition

$$\alpha \cdot a' = -a + \Gamma. \quad (9)$$

This is easily proved by taking the products

$$\begin{aligned} \{\alpha^{-1} | a'(\alpha^{-1})\} \cdot \{\alpha | a(\alpha)\} &= \{\epsilon | a'(\alpha^{-1}) + \alpha^{-1} \cdot a(\alpha)\} \\ \{\alpha | a(\alpha)\} \cdot \{\alpha^{-1} | a'(\alpha^{-1})\} &= \{\epsilon | \alpha \cdot a'(\alpha^{-1}) + a\} \end{aligned}$$

for the condition (9) must be satisfied if these operators are to be of the form  $\{\epsilon | \Gamma\}$ , and since the only way in which an operator of the type  $\{\epsilon | t\}$  may be derived from one of the type (4) is by multiplying the latter with an operator  $\{\alpha^{-1} | a'\}$ , by definition of  $\alpha^{-1}$ , this condition is also sufficient.

If we have two operators  $\{\alpha | a_1\}$  and  $\{\alpha | a_2\}$  in the group containing the same rotational components, it follows that the inverse  $\{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1} \cdot a_1\}$  of the first will also be in the group, so that from (9) we must have

$$a_1(\alpha) = a_2(\alpha) + \Gamma \quad (10)$$

and we may conclude that in a group the translational components of all operators having the same rotational components differ by an allowed translation of the translation-group at most. Thus we may associate with each different rotational matrix  $\alpha$  in the group, a vector  $v(\alpha)$  such that the translation component  $a$  of each element of the group containing  $\alpha$  is of the form

$$a = v(\alpha) + \Gamma. \quad (11)$$

The component  $v_0(\alpha)$  will depend upon the coordinate system chosen, and we shall now determine some conditions to be placed upon  $v_p(\alpha)$ .

Since the rotation groups are all finite, we shall have present the entire finite cyclic group generated by each element. If  $n$  is the order of the cyclic group for a given element  $\alpha$ , then  $\alpha^{n-1} = \alpha^{-1}$  and since the  $n-1$ st power of

$\{\alpha | v + \Gamma\}$  is  $\{\alpha^{-1} | (n-1)v_p + (\alpha^{n-2} + \alpha^{n-3} + \dots + \epsilon) \cdot v_0 + \Gamma\}$  we must have

$$(n-1)v_p + (\alpha^{n-2} + \alpha^{n-3} + \dots + \epsilon) \cdot v_0 + \Gamma = -\alpha^{-1}(v_p + v_0)$$

or

$$-nv_p + (\alpha^{n-1} + \alpha^{n-2} + \dots + \epsilon) \cdot v_0 = \Gamma.$$

Now the matrix  $\delta = (\alpha^{n-1} + \alpha^{n-2} + \dots + \epsilon)$  satisfies the relation  $\alpha \cdot \delta = \delta$  or  $(\alpha - \epsilon) \cdot \delta = 0$ , where  $0$  is the matrix whose components are all zero, and it follows at once that unless  $\alpha = \epsilon$ , which is a trivial case,  $\delta$  must equal  $0$ . Hence the foregoing is

$$nv_p = \Gamma \quad (12)$$

which is a restriction upon  $v_p$ .

Hence (10) and (12) are necessary consequences of (9). On the other hand, we may show that the converse is true so that when (10) and (12) are satisfied, (9), and hence (8), must follow. If we assume that the translatory components of all operators in a space-group which contain the same rotational components differ by an allowed translation at most, then the translatory component of  $\{\alpha | v(\alpha)\}^{n-1}$  where  $\alpha^n = \epsilon$ , will differ from that of any other operator of the type  $\{\alpha^{-1} | \alpha'\}$ , by an allowed translation at most; that is

$$\alpha' = (n-1)v_p(\alpha) + (\alpha^{n-2} + \dots + \epsilon) \cdot v_0(\alpha) + \Gamma$$

or

$$\begin{aligned} \alpha \cdot \alpha' &= (n-1)v_p(\alpha) + (\alpha^{n-1} + \dots + \epsilon) \cdot v_0(\alpha) - v_0(\alpha) + \Gamma \\ &= (n-1)v_p(\alpha) - v_0(\alpha) + \Gamma. \end{aligned}$$

But by hypothesis  $nv_p(\alpha) = \Gamma$ , so that

$$\alpha \cdot \alpha' = -v(\alpha) + \Gamma$$

which is equivalent to (9). Hence in any space-group in which (10) and (12) are satisfied, all operators of the type  $\{\epsilon | t\}$ , will satisfy the relation

$$t = n_1 t_1 + n_2 t_2 + n_3 t_3 = \Gamma.$$

We are now in a position to lay down a set of general theorems and principles upon which we shall be able to derive all of the crystallographic space-groups, using the knowledge we have already obtained concerning the nature of the rotational and translational components of these groups.



First, since the group of rotational operations in a given subgroup must be one of the thirty-two crystal classes, we may discuss together those space-groups associated with a given class, and consider each of the systems individually. In developing the space-groups whose rotation-groups lie in a particular system, we shall begin with one of the classes of the type  $C_n$  or  $S_n$ , which are cyclic groups and for which that element  $\alpha$  of the type (24) in which  $\varphi = 2\pi/n$  is the generating element, and will select as translation-group one of the most general groups that is left invariant by it. Thus in discussing  $C_4$ , we shall use only  $\Gamma_a$  and  $\Gamma'_a$  since the groups  $\Gamma_c$ ,  $\Gamma'_c$  and  $\Gamma''_c$ , which are also left invariant by  $C_4$ , may be viewed as special cases of the other two. We shall then find the components  $v_p$  in (14) which do not differ by an allowed translation from the condition (12). The components of  $v_0$  will depend upon the choice of coordinate axes, so in each case we shall select these in such a way that  $v_0$  is zero. We shall then have a certain number of operators of the form  $\{\alpha | v_p + \Gamma\}$  containing the same  $\alpha$ , and different  $v_p$ , in cases for which  $\Gamma$  belongs to the same translation group, and each of these along with the translation-group  $\{\epsilon | \Gamma\}$  will generate different allowed space-groups. Moreover, these will be the only allowed space-groups in the class, since these are the only ones which satisfy the restricting conditions.

When we have derived all of the space-groups associated with the classes for which the rotation-groups are cyclic, we shall proceed to derive those space-groups that are associated with classes in the same system that are not cyclic, but which may be derived by augmenting a cyclic group with an element  $\beta$ . Obviously  $\alpha$  and  $\beta$  are generating elements of this class. Moreover, for any space-groups in which the elements of this group are rotational components, the operators

$$\{\alpha | v(\alpha)\}, \{\beta | v(\beta)\}, \{\epsilon | \Gamma\}$$

in which  $\Gamma$  is any one of the elements of a translation-group which is one of the most general left invariant by this rotation-group, may be used as generating elements, for we have seen that in a space-group all operators which contain the same rotational elements differ only by an allowed translation, and as  $\{\epsilon | \Gamma\}$  is present, all possible operators containing the same rotational components may be derived from this set, if  $\Gamma$  takes on all values in the translation-group. The operators  $\{\alpha | a\}$ , for each of the groups to be derived, will be selected to be exactly those appearing in the cyclic groups with the exception that restrictions may be placed upon the components of the translation groups in order that they be left invariant by the augmented rotation-group.

Since the entire cyclic group of which  $\beta$  is the generating element will be present in the rotation-group, some restrictions upon the translational components  $v_p(\beta)$  will be determined by (12). Moreover, if  $\beta^k = \alpha_i$ , an element of the unaugmented rotation-group, it will be necessary that  $v(\beta^k) = v(\alpha_i) + \Gamma$  in order that the corresponding operators may differ by an allowed translation at most. The additional necessary and sufficient conditions to be placed upon  $v_p(\beta)$  and  $v_o(\beta)$ , may be determined by utilizing a particular property of the thirty-two rotation groups, namely, that all of the groups which are derived by augmenting other groups may be so derived by use of an element  $\beta$  which satisfies the relation

$$\beta^{-1} \cdot \alpha_k \cdot \beta = \alpha_i \quad (13)$$

where the  $\alpha$ 's are the elements of the group that is to be augmented. This property will be demonstrated in each case in the following sections.

Because of this, we may augment the space-groups which contain the  $\alpha$ 's as rotational components with an operator containing a  $\beta$  that satisfies this relation. Then since all of the operators containing the  $\alpha$ 's are known, the operators derived by taking the products

$$\begin{aligned} \{\beta^{-1} | -\beta^{-1} \cdot b\} \cdot \{\alpha_k | a\} \cdot \{\beta | b\} &= \mathfrak{B}^{-1} \cdot \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B} \\ &= \{\alpha_i | \beta^{-1} \cdot (a + (a - \epsilon) \cdot b)\} \end{aligned} \quad (14)$$

must be allowed operators of this type (i. e. those having a given  $\alpha_i$  as rotational component must differ from those in the original group having the same  $\alpha_i$  by an allowed translation at most). From (7) it is seen that this corresponds to a transformation of coordinate axes in which  $\beta$  corresponds to  $A$ , etc. This condition will place additional restrictions upon the  $v_p(\beta)$  and restrictions upon  $v_o(\beta)$ . It should be noted that in applying these conditions, we need be concerned with only the generating elements of the unaugmented group, for if these are sent into allowable operations by (13), then it follows that those derived by taking products of the generating elements will be sent into allowable operations also. That is, if  $\mathfrak{A}_a, \mathfrak{A}_b \dots \mathfrak{A}_e$  are the generating elements (we shall consider a general case in which the unaugmented group is not cyclic) then any transformation

$$\mathfrak{B}^{-1} \cdot \mathfrak{A}_b \cdot \dots \cdot \mathfrak{A}_d \cdot \mathfrak{B}$$

may be written

$$\mathfrak{B}^{-1} \cdot \mathfrak{A}_b \cdot \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{B}^{-1} \cdot \mathfrak{A}_c \cdot \mathfrak{B} \cdot \dots \cdot \mathfrak{B}^{-1} \cdot \mathfrak{A}_d \cdot \mathfrak{B},$$

and since each of the generating elements is sent into an allowable operator, this product will be an allowable operator. Moreover, since

$$\mathfrak{B}^{-1} \cdot \mathfrak{A}_i \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{A}_j$$

is allowable for all elements  $\mathfrak{A}_i$ ,

$$\mathfrak{B}^{-n} \cdot \mathfrak{A}_i \cdot \mathfrak{B}^n = \mathfrak{A}_k \quad (15)$$

will also be allowable.

It may now be shown that the condition on (14) and the condition that if  $\beta^k = \alpha_j$ , we must have  $v(\beta^k) = v(\alpha_j)$  will lead to the satisfaction of condition (10). To begin with, we shall prove that all elements of the group may be derived by taking products. For using the condition on (13) any product

$$\mathfrak{B}^r \cdot \mathfrak{A}_i \cdot \mathfrak{B}^s \cdot \mathfrak{A}_m$$

may be written

$$\mathfrak{B}^{r+s} \cdot \mathfrak{A}_n \cdot \mathfrak{A}_m = \mathfrak{B}^t \cdot \mathfrak{A}_0 \quad (16)$$

where

$$\mathfrak{B}^{-s} \cdot \mathfrak{A}_i \cdot \mathfrak{B}^s = \mathfrak{A}_n$$

so that any product may be reduced to a product of the type (16). Now if we have two elements arising from the products

$$\mathfrak{B}^r \cdot \mathfrak{A}_l \quad \text{and} \quad \mathfrak{B}^s \cdot \mathfrak{A}_m \quad r \neq s, \quad l \neq m \quad (17)$$

which possess the same rotational components, we may show that these have translational components which differ at most by an allowed translation in the following way. Since both  $\mathfrak{B}^r$  and  $\mathfrak{B}^s$  are powers of the same element, we may take the product of  $\mathfrak{B}^{-r}$  with both and obtain

$$\mathfrak{A}_l \quad \text{and} \quad \mathfrak{B}^{s-r} \cdot \mathfrak{A}_m \quad (18)$$

which will also have identical rotational components. Since the rotational components of both  $\mathfrak{A}_l$  and  $\mathfrak{A}_m$  are, by hypothesis, members of the unaugmented rotation-group, it follows at once that the rotational component of  $\mathfrak{B}^{s-r}$  must belong to the same group. Hence in order that (17) differ by an allowed translation, it is necessary that  $\mathfrak{B}^{s-r}$  be an allowed operation of the unaugmented space-group. Moreover, if this condition is satisfied, the translational components of (18), and hence of (17), will differ only to within an allowed translation.

Next, we shall show that because of the conditions  $n'v_p(\beta) = \Gamma$  if  $\beta^{n'} = \epsilon$  and  $v(\beta^k) = v(\alpha_j)$  if  $\beta^k = \alpha_j$ , the entire augmented group will satisfy the condition (12). Any element  $\mathfrak{C} = \{\gamma | c(\gamma)\}$  of the group may be written

$$\mathfrak{C} = \mathfrak{B}^i \cdot \mathfrak{A}_i$$

where the  $\mathfrak{A}_i$ 's satisfy the condition (12) since they form an allowed space-group. If  $\gamma^{n''} = \epsilon$ , we shall have

$$\mathfrak{B}^{in''} \cdot \mathfrak{A}_i^{n''} = \{\epsilon | n'' c_p(\gamma)\}$$

which may occur in two ways. First, we may have  $\beta^{in''} = \alpha_i^{n''} = \epsilon$  in which case we shall, by hypothesis, have

$$\begin{aligned}\mathfrak{B}^{in''} &= \{\epsilon \mid \Gamma\} \\ \mathfrak{A}^{n''} &= \{\epsilon \mid \Gamma\}\end{aligned}$$

so that  $n''c_p(\gamma) = \Gamma$ . In the second case, we must have  $\beta^{in''} = \alpha_i^{-n''}$  so that  $v(\beta^{in''})$  will by assumption equal  $v(\alpha_i^{-n''})$ . Hence  $\mathfrak{B}^{in''}$  differs from  $\mathfrak{A}_i^{-n''}$  by an allowed translation at most, and

$$n''c_p(\gamma) = \Gamma. \quad (19)$$

Thus, to summarize, a space-group derived by augmenting an allowed space-group with the operator  $\mathfrak{B} = \{\beta \mid v(\beta) + \Gamma\}$ , in which  $\Gamma$  is a member of the translation-group of the augmented group, this being one of the most general translation-groups left invariant by the augmented rotation-group, will be an allowed space-group if  $\mathfrak{B}$  satisfies the conditions

1.  $nv_p(\beta) = \Gamma$ , if  $\beta^n = \epsilon$
  2.  $v(\beta^k) = v(\alpha_j)$ , if  $\beta^k = \alpha_j$
  3.  $\mathfrak{B}^{-1} \cdot \mathfrak{A}_a \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{A}_m$  for all generating elements  $\mathfrak{A}_a$ .
- (20)

Moreover, since the discussion of the preceding three paragraphs has depended in no way upon an assumption that the  $\alpha_i$ 's form a cyclic group, this gives a general procedure from which all space-groups may be developed in a step by step manner after augmenting those space-groups in classes of the type  $C_n$  or  $S_n$ .

During the process of deriving the allowable groups, it will often occur that two groups, derived by the method outlined above, may be transformed into one another, and, hence, are not different. The transformation may be such that the translation groups are actually left invariant, or they may be invariant only to within the readjustment of arbitrary constants. In general it will be necessary to write out the groups and show that they may be sent into one another by proper choice of coordinate system, though in some cases it will be possible to find equivalent forms of a group without undertaking this procedure. For example, if we are augmenting a certain space-group, which is invariant under a transformation  $\{A \mid a\}$ , with an operator  $\{\beta \mid b\}$ , and if  $A^{-1} \cdot \beta \cdot A = \beta$  then if  $b_0$  is an allowed value of  $v(\beta)$ , we know at once that the allowed value  $b = A^{-1} \cdot (b_0 + (\beta - \epsilon) \cdot a)$  will not lead to a new group. This will be particularly useful when  $\beta = \iota$ , the inversion, which is invariant under all transformations. Concerning the detection of equivalent groups and the determination of the transformations which send them into one



another, we shall rely upon geometrical intuition inasmuch as a mathematically rigorous treatment of this topic would occupy far too much space. In this sense, the present treatment of the subject does not prove *rigorously* that there are 230 space-groups, but only that there are *no more than* 230. If a geometrical interpretation of the results is made, however, it is readily seen that in the final set of groups no two are equivalent<sup>1)</sup>.

§ 14. The space groups corresponding to the classes for which

$$n \leq 1.$$

1.  $C_1$ .

Since  $C_1$  is a cyclic group of order one leaving the translation group  $\Gamma_t$  invariant, we shall have  $v_p(\epsilon) = \Gamma_t$ , the space of  $v_0$  being zero dimensional. Hence the generating elements of the only space-group in this class may be taken to be

$$\{\epsilon \mid \Gamma_t\} \quad \mathbb{C}_1.$$

It is to be noted that here, as in the following, we shall not differentiate between primitive translations that lie in the invariant space of the group. The notation employed throughout the following is that of Schoenflies as in preceding work.

2.  $C_1^h$ .

The group  $C_1^h$  consists of the cyclic group of order two generated by the reflecting plane

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

and the most general translation-groups to be considered are  $\Gamma_m$  and  $\Gamma'_m$ . We may set  $v_0(q_h) = 0$  and in the case of  $\Gamma_m$  we must satisfy the equation

$$2v_p(q_h) = n_2 t_2 + n_3 t_3$$

in which  $t_2$  and  $t_3$  are the primitive translations of  $\Gamma_m$  as presented at the end of § 12. Since we shall not differentiate between  $t_2$  and  $t_3$  the only independent values of  $n_2$  and  $n_3$  lead to the two groups

$$\begin{aligned} \{q_h \mid 0\}, \{ \epsilon \mid \Gamma_m \} & \quad \mathbb{C}_{1h}^1 \\ \{q_h \mid t_p/2\}, \{ \epsilon \mid \Gamma_m \} & \quad \mathbb{C}_{1h}^2 \end{aligned}$$

where  $t_p$  is any primitive translation in the space  $\Sigma(q_h)$ .

1) A complete geometrical representation of the space-groups is to be found in Wyckoff, The Analytic Expression of the Results of the Theory of Space-Groups, Washington (1930).

For  $\Gamma'_m$ , the restricting condition is

$$2v_p(Q_h) = n_1(t_1 + t_2) + n_2 t_3$$

and there are the groups

$$\begin{array}{ll} \{Q_h | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_m\} & \mathfrak{G}_{1h}^3 \\ \{Q_h | t_p/2\}, \{\epsilon | \Gamma'_m\} & \mathfrak{G}_{1h}^4. \end{array}$$

§ 15. The space groups corresponding to the classes for which  $n \leq 2$ .

1.  $C_2$ .

The group  $C_2$  is a cyclic group of order two generated by

$$\sigma_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

and the lattices left invariant are  $\Gamma_m$  and  $\Gamma'_m$ . For the first of these we must satisfy the relation

$$2v_p(\sigma_2) = nt_1$$

and the independent cases are given by  $n = 0$  and  $1$  for which there are the groups

$$\begin{array}{ll} \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_m\} & \mathfrak{G}_2^1 \\ \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_m\} & \mathfrak{G}_2^2. \end{array}$$

For  $\Gamma'_m$ ,  $v_p(\sigma_2)$  must satisfy

$$2v_p = n(t_1 - t_2)$$

so that  $v(\sigma_2)$  will be of the form

$$v(\sigma_2) = n/2 (t_1 - t_2) + v_0$$

where, as we have seen,  $v_0$  may be given any value. The only independent values of  $n$  are  $0$  and  $1$ , and if we select  $v_0 = 0$  in the first case we obtain

$$\{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'\} \quad \mathfrak{G}_2^3.$$

In the other case, however, we shall select  $v_0 = (t_1 + t_2)/2$  so that  $v(\sigma_2) = t_1$  and the space-group is equivalent to  $\mathfrak{G}_2^3$ .

2.  $S_2$ .

$S_2$  is a cyclic group of order two having the inversion as generating element, and since the space  $\Sigma(t)$  is of dimensionality zero, the single space-group in this class will be generated by

$$\{t | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_t\} \quad \mathfrak{G}_t.$$

3.  $C_2^h$ .

The group  $C_2^h$  may be derived by augmenting  $C_2$  with the inversion which satisfies the relation (13) because it commutes with all elements. The most general invariant translation-groups are  $\Gamma_m$  and  $\Gamma'_m$ . The new space groups may be derived by augmenting  $\mathfrak{G}_2^1$ ,  $\mathfrak{G}_2^2$  and  $\mathfrak{G}_2^3$  with  $\{\iota \mid \mathbf{v}_0(\iota)\}$  where  $\mathbf{v}_0(\iota)$  is to be determined by the conditions on (13).

a)  $\mathfrak{G}_2^1$ .

Since

$$\iota \cdot Q_2 \cdot \iota = Q_2$$

we must choose  $\mathbf{v}_0$  so that

$$\iota \cdot (Q_2 - \varepsilon) \cdot \mathbf{v}_0 = \Gamma'_m$$

or since  $\iota^2 = \varepsilon$ , so that

$$(Q_2 - \varepsilon) \cdot \mathbf{v}_0 = \Gamma'_m.$$

When written componentwise, this is

$$\begin{aligned} 0 &= n_1 t_{11} \\ 2v_{02} &= n_2 t_{22} + n_3 t_{32} \\ 2v_{03} &= n_3 t_{33} \end{aligned} \quad (21)$$

Hence  $v_{01}$  is arbitrary and may be taken to be zero. Moreover, since  $\mathbf{t}_2$  and  $\mathbf{t}_3$  are treated in the same way by all members of the rotation-group, we shall not differentiate between them and the independent solutions to (21) may be taken to be those for which  $\mathbf{v}_0 = 0$  or  $\mathbf{t}_0(\mathfrak{d}_2)/2$ . The corresponding groups are

$$\begin{aligned} \{\iota \mid 0\}, \{\mathfrak{d}_2 \mid 0\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_m\} & \quad \mathfrak{G}_{2h}^1 \\ \{\iota \mid \mathbf{t}_0/2\}, \{\mathfrak{d}_2 \mid 0\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_m\} & \quad \mathfrak{G}_{2h}^4. \end{aligned}$$

b) For  $\mathfrak{G}_2^2$ , the equation to be satisfied is identical with (21) so the new groups are

$$\begin{aligned} \{\iota \mid 0\}, \{\mathfrak{d}_2 \mid \mathbf{t}_2/2\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_m\} & \quad \mathfrak{G}_{2h}^2 \\ \{\iota \mid \mathbf{t}_0/2\}, \{\mathfrak{d}_2 \mid \mathbf{t}_1/2\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_m\} & \quad \mathfrak{G}_{2h}^5. \end{aligned}$$

c) For  $\mathfrak{G}_2^3$ , we have in place of (21) the equation

$$(\mathfrak{d}_2 - \varepsilon) \cdot \mathbf{v}_0 = \Gamma'_m$$

or

$$\begin{aligned} 0 &= (n_1 - n_2) t_{11} \\ 2v_{02} &= (n_1 + n_2) t_{12} + n_3 t_{32} \\ 2v_{03} &= n_3 t_{33}. \end{aligned}$$

The independent cases will be taken to be  $\mathbf{v}_0(\iota) = 0$  and  $\mathbf{t}_0(\mathfrak{d}_2)/2$  so we obtain the groups

$$\begin{aligned} \{\iota \mid 0\}, \{\mathfrak{d}_2 \mid 0\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_m\} & \quad \mathfrak{G}_{2h}^3 \\ \{\iota \mid \mathbf{t}_0(\mathfrak{d}_2)/2\}, \{\mathfrak{d}_2 \mid 0\}, \{\varepsilon \mid \Gamma'_m\} & \quad \mathfrak{G}_{2h}^6. \end{aligned}$$

4.  $C_2^v$ .

The group  $C_2^v$  may be derived from  $C_2$  by augmenting it with

$$c_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

which commutes with all elements of  $C_2$ . The translation-groups to be considered are  $\Gamma_v$ ,  $\Gamma'_v$ ,  $\Gamma''_v$  and  $\Gamma'''_v$  so that restrictions must be placed upon  $\Gamma_m$  and  $\Gamma'_m$  of the unaugmented groups in deriving the new groups. We shall consider the space-groups associated with each of these translation-groups separately.

a)  $\Gamma_v$ .

Since only  $\Gamma_m$  contains  $\Gamma_v$  as a special case, we shall be interested in augmenting only  $\mathfrak{G}_2^1$  and  $\mathfrak{G}_2^2$  in this part of the discussion. The operator containing  $q_v$  will be of the form

$$\{q_v | v(q_v)\} \quad (22)$$

where  $v_p$  must satisfy the relation

$$2v_p = n_1 t_1 + n_3 t_3 \quad (23)$$

the independent cases of which are  $(n_1, n_3) = (0, 0), (1, 0), (0, 1)$  and  $(1, 1)$ . In augmenting  $\mathfrak{G}_2^1$ , which takes the form  $\{\sigma_2 | 0\}$ ,  $\{\epsilon | \Gamma_v\}$  the conditions placed upon  $v(q_v)$  are

$$q_v \cdot (\sigma_2 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_v \quad (24)$$

or

$$(\sigma_2 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_v. \quad (24a)$$

But  $(\sigma_2 - \epsilon) \cdot v_p = -2v_{p3}$  which, from (23), is equal to  $n_3 t_3$ . Hence we must select  $v_0$  so that  $(\sigma_2 - \epsilon) \cdot v_0 = \Gamma_v$  or  $2v_{02} = n_2 t_2$  which may be satisfied by  $n_2 = 0, 1$ . Hence the new groups are

$$\begin{array}{ll} \{q_v | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^1 \\ \{q_v | t_1/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^3 \\ \{q_v | t_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^4 \\ \{q_v | (t_1 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^6 \\ \{q_v | t_2/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^4 \\ \{q_v | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^6 \\ \{q_v | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^8 \\ \{q_v | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^{10}. \end{array}$$

If in the cases for which the groups are indicated to be equivalent the operators containing  $q'_v = \sigma_2 \cdot q_v$  are examined it will be found that  $v(q'_v)$  differs from  $v(q_v)$  in the others only in the interchange of the  $x_2$



and  $x_3$  axes, and the individual cases may be sent in to each other by the transformation  $\{\sigma_4 | 0\}$ .

Similarly  $\mathfrak{G}_2^2$  becomes  $\{\sigma_2 | t_1/2\}$ ,  $\{\varepsilon | \Gamma_v\}$  and the equation corresponding to (24) is

$$Q_v \cdot (t_1/2 + (\sigma_2 - \varepsilon)v(Q_v)) = t_1/2 + \Gamma_v \quad (25)$$

or

$$(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v(Q_v) = \Gamma_v \quad (25a)$$

which is identical with (24a). Hence the new groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^2 \\ \{Q_v | t_1/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^2 \\ \{Q_v | t_3/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^5 \\ \{Q_v | (t_1 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^7 \\ \{Q_v | t_2/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^7 \\ \{Q_v | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^5 \\ \{Q_v | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^9 \\ \{Q_v | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^9. \end{array}$$

b)  $\Gamma'_v$ .

Both  $\Gamma_m$  and  $\Gamma'_m$  contain  $\Gamma'_v$  as a special case, so that  $\mathfrak{G}_2^1$ ,  $\mathfrak{G}_2^2$ , and  $\mathfrak{G}_2^3$  may be augmented with an operator containing  $Q_v$  when this is the translation-group. In augmenting  $\mathfrak{G}_2^1$  and  $\mathfrak{G}_2^2$ , the equations to be satisfied by  $v(Q_v)$  are the same as (23), (24) and (25) if  $t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma_v$  are replaced by  $t_2 - t_3$  and  $t_2 + t_3$  of  $\Gamma'_v$ , respectively. Hence the new groups are to be obtained from the two lists of a) by replacing  $\Gamma_v$  by  $\Gamma'_v$  and  $t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma_v$  by the other vectors of  $\Gamma'_v$ . The only independent groups are found to be

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^{11} \\ \{Q_v | t_1/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^{13} \\ \{Q_v | 0\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma'_v\} & \mathfrak{G}_{2v}^{12}. \end{array}$$

The principal reason why most of the groups are equivalent rests upon the fact that the vector  $(t_2 + t_3)/2$  differs from  $(t_2 - t_3)/2$  by an allowed translation,  $t_2$ . Hence groups which differ only in that  $v(Q_v)$  contains  $(t_2 + t_3)/2$  in one case and  $(t_2 - t_3)/2$  in the other will be identical. Moreover, if a translation  $\{1 | t_2/2\}$  is made on any of the groups, a component  $(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot t_2/2 = -t_2$  is added to  $v(\sigma_1)$ , so this is not altered, while a component  $(Q_v - \varepsilon) \cdot t_2/2 = -(t_2 - t_3)/2$  is added to  $v(Q_v)$  and if this were formerly of the form  $(t_2 \pm t_3)/2$ , the result would be effectively 0.

Now in augmenting  $\mathfrak{G}_2^3$ , we shall choose  $\Gamma'_v$  to be of the form

$$\Gamma'_{v2} = \begin{bmatrix} t_{11} & -t_{11} & 0 \\ t_{12} & t_{12} & 0 \\ 0 & 0 & t_{32} \end{bmatrix}.$$

which is the special case of  $\Gamma'_m$  in which  $t_{32} = 0$ . In place of the condition (23), we must have

$$2v_p(Q_v) = n_1(t_1 - t_2) + n_3 t_3 \quad (26)$$

and in place of (24a)

$$(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v(Q_v) = \Gamma'_{v2}. \quad (27)$$

The first condition will be the same if we replace  $t_1$  and  $t_3$  of  $\Gamma'_v$  by  $t_1 - t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma'_{v2}$ , respectively, and the corresponding allowed values of  $(n_1, n_3)$  will be unchanged. Moreover, because of (26),  $v_p$  will satisfy (27) so we must have

$$(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v_0(Q_v) = \Gamma'_{v2}$$

which is satisfied if  $v_0 = 0$ , or  $(t_1 + t_2)/2$ . Hence the new groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v2}\} & \mathbb{G}_{2v}^{14} \\ \{Q_v | (t_1 - t_2)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v2}\} & \mathbb{G}_{2v}^{15} \\ \{Q_v | t_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v2}\} & \mathbb{G}_{2v}^{16} \\ \{Q_v | (t_1 - t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v2}\} & \mathbb{G}_{2v}^{17}. \end{array}$$

Other groups, equivalent to these, have not been written. The equivalence arises from facts similar to those discussed in augmenting  $\mathbb{G}_{2v}^1$  and  $\mathbb{G}_{2v}^2$ .

c)  $\Gamma''_v$ .

Only  $\Gamma'_m$  contains  $\Gamma''_v$  as a special case, and the conditions to be satisfied by  $v(Q_v)$  are

$$2v_p(Q_v) = n_1(t_1 - t_2) + n_3(t_1 + t_2 - 2t_3) \quad (28)$$

and

$$(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v(Q_v) = \Gamma''_v \quad (29)$$

or because of (28)

$$2v_0(Q_v) = n_2(t_1 + t_2). \quad (30)$$

The solutions are the same as those of (26) and (27), if  $t_3$  in  $\Gamma'_{v2}$  is replaced by  $t_1 + t_2 - 2t_3$  of  $\Gamma''_v$ , and the new groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma''_v\} & \mathbb{G}_{2v}^{18} \\ \{Q_v | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma''_v\} & \mathbb{G}_{2v}^{18} \\ \{Q_v | (t_1 - t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma''_v\} & \mathbb{G}_{2v}^{19}. \end{array}$$

The equivalence of the first two may be easily shown by making a translation  $\{1 | (t_1 + t_2 - t_3)/2\}$  on the second.

d)  $\Gamma'''_v$ .

That  $\Gamma'''_v$  is a special case of  $\Gamma'_m$  is easily shown when the appropriate rotation of the coordinate axes of the former is made. We shall,

however, use  $\Gamma_v'''$  in the form given in § 12. The equations to be satisfied are

$$2v_p(Q_v) = n_1(2t_1 - t_2) + n_3t_3 \quad (31)$$

and

$$(\sigma_2 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_v''' \quad (32)$$

Because of (32) we need consider only

$$2v_0 = n_2t_2. \quad (33)$$

The permissible values of the pair  $(n_1, n_3)$  are again as in the foregoing cases, and since  $t_2$  plays the same part as  $t_2$  in (25a) the independent values of  $n_2$  are 0 and 1. Hence the groups will be

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathbb{G}_{2v}^{20} \\ \{Q_v | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathbb{G}_{2v}^{21} \\ \{Q_v | t_2/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathbb{G}_{2v}^{22} \\ \{Q_v | t_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathbb{G}_{2v}^{22} \end{array}$$

The equivalence of the third and fourth arises from the fact that the groups are sent into one another if the  $x_2$  and  $x_3$  directions are interchanged.

## 5. V.

The group V may be derived from  $C_2$  by augmenting it with

$$\sigma'_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Again, this commutes with the elements of  $C_2$  and leaves invariant the groups  $\Gamma_v$ ,  $\Gamma'_v$ ,  $\Gamma''_v$  and  $\Gamma'''_v$ . In this group the three axial directions play the same role.

### a) $\Gamma_v$ .

The conditions to be satisfied by  $v(\sigma'_2)$  in order that the group derived by augmenting  $\mathbb{G}_2^1$  be allowable are

$$2v_p(\sigma'_2) = t_2 \quad (34)$$

$$(\sigma_2 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_v. \quad (35)$$

If (34) is satisfied, it follows at once that  $v_p$  will satisfy (35) and we need only select  $v_0$  so that

$$(\sigma_2 - \epsilon) \cdot v_0 = n_1t_1 + n_3t_3. \quad (35a)$$

Componentwise, this is

$$\begin{array}{l} 0 = n_1t_{11} \\ 2v_{03} = -n_3t_{33} \end{array} \quad (36)$$

so that  $v_{01}$  is arbitrary and the independent values of  $v_{03}$  are those for which  $n_3 = 0$  or 1. Moreover, the independent values of  $v_p$  are 0 and  $t_2/2$ , so we have the groups

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}^1 \\ \{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}^2 \\ \{\sigma'_2 | t_2/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}^2 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}^3. \end{array}$$

The equivalence of the second and third groups arises from the fact that the groups may be sent into one another by interchanging the  $x_2$  and  $x_3$  directions, for in the first of these the operator containing

$$\sigma''_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

is of the form  $\{\sigma''_2 | t_3/2\}$ , and in the other it is  $\{\sigma''_2 | t_2/2\}$ ; so that if the  $x_2$  and  $x_3$  directions are interchanged, they will be sent into one another. In all of these  $v_{01}$  has been taken to be zero.

In augmenting  $\mathfrak{G}^2_2$ , the conditions to be satisfied are

$$2v'_p(\sigma'_2) = n_2 t_2$$

which is the same as (34), and

$$\sigma'_2 \cdot [t_1/2 + (\sigma_2 - \epsilon) \cdot v] = t_1/2 + \Gamma_v \quad (37)$$

or

$$(\sigma_2 - \epsilon) \cdot v = t_1 + \Gamma_v$$

which is the same as (35). Hence the groups are

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}^2 \\ \{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}^3 \\ \{\sigma'_2 | t_2/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}^3 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}^4. \end{array}$$

The equivalence of the second and third groups follows if the  $x_2$  and  $x_3$  axes are interchanged. Moreover, the equivalence of the second of these with the last of the foregoing set is shown by translating the axes of the latter with  $\{1 | t_3/2\}$ , and keeping in mind the interrelation of the axes. If a translation  $\{1 | t_2/2\}$  is made on  $\mathfrak{B}^4$ , it may be brought to the symmetric form

$$\{\sigma'_2 | (t_1 + t_3)/2\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\epsilon | \Gamma_v\}$$

in which the first operator has been written only to show the symmetry.



b)  $\Gamma'_v$ .

It was seen in 4) that the conditions to be satisfied by  $v_0$  and  $v_p$  in augmenting  $\mathfrak{G}_2^1$  and  $\mathfrak{G}_2^2$  with  $\Gamma'_v$  as the translation-group are the same as those to be satisfied when  $\Gamma_v$  is the translation-group if  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma_v$  are replaced by  $t_1$ ,  $t_2 - t_3$ , and  $t_2 + t_3$  of  $\Gamma'_{v1}$  (i. e.  $\Gamma'_v$  as presented in § 12) respectively. Hence the new groups are

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_{v1}\} & \mathfrak{B}^6 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_{v1}\} & \mathfrak{B}^6 \\ \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma'_{v1}\} & \mathfrak{B}^5 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\epsilon | \Gamma'_{v1}\} & \mathfrak{B}^5 \end{array}$$

the other four groups have not been written since they are obviously equivalent to these, while the equivalence of the first and second, and the third and fourth is demonstrated by translating the coordinate systems of the second and fourth with  $\{1 | t_2/2\}$ .

Similarly, in augmenting  $\mathfrak{G}_2^3$ , the conditions to be satisfied by  $v_0$  and  $v_p$  with  $\Gamma'_{v2}$  as translation-group will be the same as those in a) if  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma_v$  are replaced by  $t_1 - t_2$ ,  $t_1 + t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma'_{v2}$ , respectively, as in 46). Thus the groups are

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_{v2}\} & \mathfrak{B}^6 \\ \{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_{v2}\} & \mathfrak{B}^5 \\ \{\sigma'_2 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_{v2}\} & \mathfrak{B}^6 \\ \{\sigma'_2 | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma'_{v2}\} & \mathfrak{B}^5. \end{array}$$

The equivalences within this set are made evident if the last two are transformed with  $\{1 | (t_1 - t_2)/4\}$ , and the equivalences with the groups of the foregoing sets may be shown by making the transformation which sends  $\Gamma'_{v2}$  into  $\Gamma'_{v1}$ .

c)  $\Gamma''_v$ .

With  $\Gamma''_v$  as translation-group, the conditions placed on  $v_p(\sigma'_2)$  and  $v_0(\sigma'_2)$  in augmenting  $\mathfrak{G}_2^3$  are the same as (34) and (35a) if  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma_v$  are replaced by  $t_1 - t_2$ ,  $t_1 + t_2$ , and  $t_1 + t_2 - 2t_3$  of  $\Gamma''_v$  respectively. Hence the new groups are

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma''_v\} & \mathfrak{B}^7 \\ \{\sigma'_2 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma''_v\} & \mathfrak{B}^7. \end{array}$$

The equivalence of these two is shown by transforming the latter with  $\{1 | (t_1 - t_2)/4\}$ .

d)  $\Gamma_v'''$ .

The conditions placed upon  $v(\sigma'_2)$ , when  $\mathfrak{G}_2^3$  is augmented and  $\Gamma_v'''$  is the translation-group, are the same as (34) and (35a) if we replace  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma_v$  with  $2t_1 - (t_2 + t_3)$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  of  $\Gamma_v'''$ . Hence the groups are

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathfrak{B}^8 \\ \{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathfrak{B}^9 \\ \{\sigma'_2 | t_2/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathfrak{B}^9 \\ \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathfrak{B}^8. \end{array}$$

The equivalence of the second and third follows by transforming the  $x_2$  and  $x_3$  axes into one another, while the last may be shown to be the same as the first by making transformation  $\{1 | - (2t_1 - (t_2 + t_3))/4\}$ , for this does not alter  $\{\sigma_2 | 0\}$  and transforms  $\{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}$  to  $\{\sigma'_2 | t_1\}$ . It is to be noted that  $\mathfrak{B}^9$  may be placed into the symmetric form

$$\{\sigma''_2 | t_1 - (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_2 | t_2/2\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\}.$$

6.  $V^h$ .

For our purposes, it will be most simple to regard  $V^h$  as the group derived by augmenting  $V$  with the inversion  $\iota$  and augmenting those of  $V$  with allowable operators of the form

$$\{\iota | v(\iota)\}.$$

The translation-groups will be  $\Gamma_v$ ,  $\Gamma'_v$ ,  $\Gamma''_v$  and  $\Gamma'''_v$ .

a)  $\Gamma_v$ .

The space-groups of  $V$  which contain  $\Gamma_v$  as translation-groups were  $\mathfrak{B}^1$ ,  $\mathfrak{B}^2$ ,  $\mathfrak{B}^3$  and  $\mathfrak{B}^4$ , which will now be augmented.

i.  $\mathfrak{B}^1$ .

Selecting  $\mathfrak{B}^1$  in the form

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\}$$

the conditions to be satisfied by  $v(\iota)$  are

$$\begin{aligned} (\sigma_2 - \epsilon) \cdot v &= \Gamma_v \\ (\sigma'_2 - \epsilon) \cdot v &= \Gamma_v \end{aligned} \quad (38)$$

or

$$\begin{aligned} 0 &= n_1 t_{11} & 2v_1 &= n'_1 t'_{11} \\ 2v_2 &= n_2 t_{22} & 0 &= n'_2 t'_{22} \\ 2v_3 &= n_3 t_{33} & 2v_3 &= n'_3 t'_{33}. \end{aligned} \quad (39)$$

Since the three axes play the same role in  $\mathfrak{B}^1$  and in  $\iota$ , the only independent values of  $v$  are

$$0, t_1/2, (t_1 + t_2)/2, (t_1 + t_2 + t_3)/2 \quad (39a)$$

which lead to the groups

$$\begin{array}{ll} \{\iota | 0\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^1 \\ \{\iota | \mathbf{t}_1/2\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^3 \\ \{\iota | (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^4 \\ \{\iota | (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3)/2\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^2 \end{array}$$

ii.  $\mathfrak{B}^2$ .

If we take  $\mathfrak{B}^2$  in the form

$$\{\sigma'_2 | \mathbf{t}_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\}$$

the conditions to be satisfied by  $v(\iota)$  are

$$\begin{array}{l} \iota \cdot (\sigma_2 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_v \\ \iota \cdot (\mathbf{t}_3/2 + (\sigma'_2 - \epsilon)) \cdot v = \mathbf{t}_3/2 + \Gamma_v \end{array} \quad (40)$$

or

$$\begin{array}{l} (\sigma_2 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_v \\ (\sigma'_2 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_v. \end{array}$$

The group  $\mathfrak{B}^2$  is easily seen to be invariant under the transformation  $\{\mathbf{D} | \mathbf{t}_3/4\}$  in which

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Since  $\mathbf{D}^{-1} \cdot \iota \cdot \mathbf{D} = \iota$  and  $(\iota - \epsilon) \cdot \mathbf{t}_3/4 = -\mathbf{t}_3/2$ , the only values of  $v(\iota)$  in which we shall be interested are

$$0, \mathbf{t}_1/2, \mathbf{t}_2/2, (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2.$$

Hence we have the groups

$$\begin{array}{ll} \{\iota | 0\}, \{\sigma'_2 | \mathbf{t}_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^5 \\ \{\iota | \mathbf{t}_1/2\}, \{\sigma'_2 | \mathbf{t}_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^7 \\ \{\iota | \mathbf{t}_2/2\}, \{\sigma'_2 | \mathbf{t}_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^8 \\ \{\iota | (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2\}, \{\sigma'_2 | \mathbf{t}_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^6. \end{array}$$

iii.  $\mathfrak{B}^3$ .

The group  $\mathfrak{B}^3$  will be taken in the form

$$\{\sigma'_2 | (\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v\}$$

and the conditions to be satisfied by  $v(\iota)$  are easily seen to be the same as (38). The group  $\mathfrak{B}^3$  is invariant under the interchange of the  $x_2$  and  $x_3$  axes, and since  $\iota$  is also, we need only interest ourselves in the solutions

$$0, \mathbf{t}_1/2, \mathbf{t}_2/2, (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2)/2, (\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3)/2, (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3)/2.$$

The new groups are

$$\begin{array}{ll}
 \{\iota | 0\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^9 \\
 \{\iota | t_1/2\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^{11} \\
 \{\iota | t_2/2\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^{13} \\
 \{\iota | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^{14} \\
 \{\iota | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^{12} \\
 \{\iota | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^{10}
 \end{array}$$

iv.  $\mathfrak{B}^4$ .

The group  $\mathfrak{B}^4$  has the form

$$\{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\}$$

and is invariant under all interchanges of coordinate axes as well as the operator

$$\{D_4 | (t_1 + t_2 + t_3)/4\}$$

in which  $D_4$  represents a fourfold rotation of coordinate axes about any one of the axes. The conditions to be satisfied by  $v(\iota)$  are identical with (38) and the only solutions in which we need be interested are

$$0, (t_1 + t_2)/2$$

which lead to the groups

$$\begin{array}{ll}
 \{\iota | 0\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^{15} \\
 \{\iota | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma'_2 | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2 | (t_1 + t_2)/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v\} & \mathfrak{B}_h^{16}
 \end{array}$$

b)  $\Gamma'_v$ .

The space-groups of the class  $\mathfrak{B}$  possessing  $\Gamma'_v$  as translation-group are  $\mathfrak{B}^5$  and  $\mathfrak{B}^6$ , which will now be augmented with an operator containing  $\iota$ .

i.  $\mathfrak{B}^5$ .

The group  $\mathfrak{B}^5$  is of the form

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v1}\}$$

and the conditions to be satisfied are

$$\begin{aligned}
 \iota \cdot (t_1/2 + (\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v) &= t_1/2 + \Gamma'_{v1} \\
 \iota \cdot (\sigma'_2 - \varepsilon) \cdot v &= \Gamma'_{v1}
 \end{aligned} \tag{41}$$

or

$$\begin{aligned}
 (\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v &= \Gamma'_{v1} \\
 (\sigma'_2 - \varepsilon) \cdot v &= \Gamma'_{v1}
 \end{aligned} \tag{41a}$$



which may be written

$$\begin{aligned} 0 &= n_1 t_{11} \\ 2v_2 &= (n_2 - n_3) t_{22} \\ 2v_3 &= (n_2 + n_3) t_{23} \end{aligned} \quad (42)$$

and

$$\begin{aligned} 2v_1 &= n'_1 t_{11} \\ 0 &= (n'_2 - n'_3) t_{22} \\ 2v_3 &= (n'_2 + n'_3) t_{23}. \end{aligned} \quad (42a)$$

Hence the independent allowed values of  $v(t)$  are of the form

$$(n_1 t_1 + n_2 (t_2 + t_3))/2$$

in which  $n_1, n_2$  may take the values 0 or 1.

$\mathfrak{B}^5$  is invariant under an interchange of the  $x_2$  and  $x_3$  axes as well as a transformation of the type  $\{D_4 | t_1/4\}$  where

$$D_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

The first leaves  $t$  invariant, and the second adds  $t_1/2$  to  $v(t)$ , so we will be interested in only  $0, (t_2 + t_3)/2$  which give

$$\begin{aligned} \{t | 0\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{v1}\} & \quad \mathfrak{B}_h^{17} \\ \{t | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | t_1/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_{v1}\} & \quad \mathfrak{B}_h^{18}. \end{aligned}$$

ii.  $\mathfrak{B}^6$ .

The group  $\mathfrak{B}^6$  is of the form

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v1}\}$$

and is left invariant by interchange of the  $x_2$  and  $x_3$  axes. The equation to be satisfied by  $v(t)$  is the same as (41a), and we shall be interested in the solutions

$$0, t_1/2, (t_2 + t_3)/2, (t_1 + t_2 + t_3)/2$$

which give

$$\begin{aligned} \{t | 0\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_v\} & \quad \mathfrak{B}_h^{19} \\ \{t | t_1/2\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v1}\} & \quad \mathfrak{B}_h^{20} \\ \{t | (t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v1}\} & \quad \mathfrak{B}_h^{21} \\ \{t | (t_1 + t_2 + t_3)/2\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma'_{v1}\} & \quad \mathfrak{B}_h^{22} \end{aligned}$$

c)

The group  $\mathfrak{B}^7$  is the only one of the class  $V$  containing  $\Gamma''_v$  as a translation-group, and is of the form

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma''_v\}.$$

The conditions to be satisfied by  $v(t)$  are

$$\begin{aligned}(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v(t) &= \Gamma_v'' \\ (\sigma_2' - \varepsilon) \cdot v(t) &= \Gamma_v''\end{aligned}\quad (43)$$

or

$$\begin{aligned}0 &= (n_1 - n_2)t_{11} \\ 2v_2 &= (n_1 + n_2 + n_3)t_{12} \\ 2v_3 &= n_3 t_{33} \\ 2v_1 &= (n_1' - n_2')t_{11} \\ 0 &= (n_1' + n_2' + n_3')t_{12} \\ 2v_3 &= n_3' t_{33}.\end{aligned}\quad (44)$$

The general solution of these equations is of the form

$$n_1 \frac{(t_1 + t_2)}{2} + n_2 \frac{(t_1 - t_2)/2 + t_3}{2}.$$

The independent cases being those for which the  $n$ 's take the values zero or one. The new groups are

$$\begin{aligned}\{t | 0\}, \{\sigma_2' | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v''\} & \mathfrak{B}_h^{23} \\ \{t | (t_1 + t_2)/2\}, \{\sigma_2' | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v''\} & \mathfrak{B}_h^{23} \\ \{t | ((t_1 - t_2)/2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2' | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v''\} & \mathfrak{B}_h^{24} \\ \{t | ((3t_1 + t_2)/2 + t_3)/2\}, \{\sigma_2' | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v''\} & \mathfrak{B}_h^{23}.\end{aligned}$$

The second and third of these may be transformed into the first by means of the translation  $\{1 | (t_1 - t_2)/2 + t_3/2\}$ .

d)  $\Gamma_v'''$ .

The groups  $\mathfrak{B}^8$  and  $\mathfrak{B}^9$  will be taken in the form

$$\begin{aligned}\{\sigma_2' | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_v'''\} \\ \{\sigma_2' | t_3/2\}, \{\sigma_2 | t_2/2\}, \{\varepsilon | \Gamma_v'''\}\end{aligned}$$

respectively. Both of these are invariant under interchange of axes.

In augmenting  $\mathfrak{B}^8$ ,  $v(t)$  must satisfy

$$\begin{aligned}(\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v &= \Gamma_v''' \\ (\sigma_2' - \varepsilon) \cdot v &= \Gamma_v'''\end{aligned}\quad (45)$$

which are, componentwise

$$\begin{aligned}0 &= n_1 t_{11} \\ 2v_1 &= (n_1 + 2n_2)t_{12} \\ 2v_3 &= (n_1 + 2n_3)t_{13}\end{aligned}\quad (46)$$

and

$$\begin{aligned}2v_1 &= n_1' t_{11} \\ 0 &= (n_1' + 2n_2')t_{12} \\ 2v_3 &= (n_1' + 2n_3')t_{13}.\end{aligned}\quad (47)$$

The most general solution is

$$v = n_1(2t_1 - (t_2 + t_3))/2 + n_2t_2/2 + n_3t_3/2$$

but we need be interested in 0,  $t_2/2$  alone which yield the groups

$$\begin{array}{ll} \{\epsilon | 0\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathfrak{B}_h^{25} \\ \{\epsilon | t_2/2\}, \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathfrak{B}_v^{26}. \end{array}$$

The conditions to be satisfied in augmenting  $\mathfrak{B}^9$  are the same as (46) and (47), so we obtain the groups

$$\begin{array}{ll} \{\epsilon | 0\}, \{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathfrak{B}_h^{27} \\ \{\epsilon | t_2/2\}, \{\sigma'_2 | t_3/2\}, \{\sigma_2 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_v'''\} & \mathfrak{B}_h^{28}. \end{array}$$

§ 16. The space-groups corresponding to the classes for which  
 $n \leq 3$ .

1.  $C_3$ .

The group  $C_3$  leaves invariant the lattices  $\Gamma_h$  and  $\Gamma_{rh}$  and is a cyclic group of order three. The invariant space  $\Sigma(\sigma_3)$  is the  $x_1$  direction.

a)  $\Gamma_h$ .

We need consider only one form of  $\Gamma_h$  since  $C_3$  is invariant under the transformation which sends these into one another. The condition to be satisfied by  $v_p(\sigma_3)$  in order that the space-groups of this class which possess  $\Gamma_h$  as translation-group be allowable is

$$3v_p = n_1t_1 \quad (47)$$

the independent solutions of which are

$$v_p = 0, t_1/3, 2t_1/3$$

and yield the groups

$$\begin{array}{ll} \{\sigma_3 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathfrak{G}_3^1 \\ \{\sigma_3 | t_1/3\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathfrak{G}_3^2 \\ \{\sigma_3 | 2t_1/3\}, \{\epsilon | \Gamma_h\} & \mathfrak{G}_3^3. \end{array}$$

b)  $\Gamma_{rh}$ .

For  $\Gamma_{rh}$ , the condition to be satisfied by  $v_p(\sigma_3)$  is

$$3v_p = n(3t_1 - (t_2 + t_3)) \quad (48)$$

and the only independent value is 0. Hence there is the group

$$\{\sigma_3 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{rh}\} \quad \mathfrak{G}_3^4.$$

2.  $C_3^h$ .

The group  $C_3^h$ , which leaves only  $\Gamma_h$  invariant, since it is not a subgroup of  $D_3^d$ , may be viewed as the cyclic group generated by  $\sigma_3^0$ , and

since this has no invariant space,  $v_p(\sigma_3^0)$  must be zero and there is the single group

$$\{\sigma_3^0 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_h\} \quad \mathcal{G}_{h3}.$$

3.  $C_3^v$ .

The group  $C_3^v$  may be derived from  $C_3$  by augmenting this with

$$c_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

which satisfies the relation

$$c_v^{-1} \cdot \sigma_3 \cdot c_v = \sigma_3^{-1}.$$

Since it is a subgroup of  $D_3^d$ ,  $C_3^v$  leaves invariant  $\Gamma_h$ , and  $\Gamma_{rh}$ . Both forms of  $\Gamma_h$  must be considered since  $C_3^v$  is not invariant under the transformation which sends them into one another.

a)  $\mathcal{G}_3^1$ .

i)  $\Gamma_{h1}$ .

The conditions to be satisfied by  $v(c_v)$  in augmenting  $\mathcal{G}_3^1$  with  $\Gamma_{h1}$  as translation-group are

$$2v_p = n_1 t_1 + n_2 (t_2 + t_3) \quad (49)$$

and

$$c_v \cdot (\sigma_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{h1}$$

or

$$(\sigma_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{h1}. \quad (50)$$

Componentwise, the first is

$$\begin{aligned} 2v_1 &= n_1 t_{11} \\ 2v_3 &= n_2 \sqrt{3} t_{22} \end{aligned}$$

for which the independent solutions are of the form

$$v_p = n_1/2 \cdot t_1 + n_2/2 \cdot (t_2 + t_3) \quad (49a)$$

in which  $n_1$  and  $n_2$  may take the values 0 or 1.

The second is

$$\begin{aligned} 0 &= n'_1 t_{11} \\ -3v_2/2 - \sqrt{3}v_3/2 &= (n'_2 - n'_3) t_{22}/2 \\ \sqrt{3}v_2/2 - 3v_3/2 &= (n_2 + n_3) \sqrt{3} t_{22}/2 \end{aligned} \quad (51)$$

for which

$$\begin{aligned} v_2 &= n_3/2 t_{22} \\ v_3 &= -(2n'_2 + n'_3)/3 \cdot \sqrt{3}/2 \cdot t_{22}. \end{aligned} \quad (52)$$

This is in accord with (49a) only if

$$n_2 = (2n'_2 + n'_3)/3.$$



Using the value of  $n'_3$  obtained from this we find

$$v = n_1/2 \cdot t_1 + n_2 t_2 + n'_2(t_2 - t_3)$$

and the independent values are 0,  $t_1/2$ . These give the groups

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{Q_3 | 0\}, \{E | \Gamma_{h1}\} & \mathbb{G}_{3v}^1 \\ \{Q_v | t_1/2\}, \{Q_3 | 0\}, \{E | \Gamma_{h1}\} & \mathbb{G}_{3v}^3 \end{array}$$

ii)  $\Gamma_{h2}$ .

When  $\Gamma_{h2}$  is the translation-group, the conditions (49) and (50) become

$$2v_p = n_1 t_1 + n_2(t_2 + t_3) \quad (53)$$

$$\{Q_3 - E\} \cdot v = \Gamma_{h2}. \quad (54)$$

The solutions of the first are given by

$$v_p = n_1 t_1/2 + n_2/2 \cdot (t_1 + t_2) \quad (53a)$$

in which  $n_1, n_2$  may be 0 or 1, and the solutions of the second are of the form

$$\begin{array}{l} v_2 = -2n_2 - n_3/3 \cdot \sqrt{3}t_{22}/2 \\ v_3 = n_3 t_{22}/2 \end{array} \quad (54a)$$

so that  $v$  may be written

$$v = n_2/2 \cdot t_1 + (2n_3 + n_2)/3 (t_2 - t_3) + n_3 t_3. \quad (55)$$

It may be verified by direct substitution that the translation  $\{1 | a\}$  in which

$$a = \begin{pmatrix} 0 \\ -\sqrt{3}t_{22}/6 \\ t_{22}/2 \end{pmatrix}$$

leaves  $\mathbb{G}_3^1$  invariant and adds to  $v(Q_v)$  a component

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{3}t_{22}/3 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Hence the only independent values of (55) are 0 and  $t_1/2$ , and the groups are

$$\begin{array}{ll} \{Q_v | 0\}, \{Q_3 | 0\}, \{E | \Gamma_{h2}\} & \mathbb{G}_{3v}^2 \\ \{Q_v | t_1/2\}, \{Q_3 | 0\}, \{E | \Gamma_{h2}\} & \mathbb{G}_{3v}^4 \end{array}$$

b)  $\mathbb{G}_{3v}^2, \mathbb{G}_{3v}^3$ .

For  $\mathbb{G}_{3v}^2$  and  $\mathbb{G}_{3v}^3$ , two of the conditions to be satisfied are

$$\begin{array}{l} Q_v \cdot (t_1/3 + (Q_3 - E) \cdot v) = t_1/3 + \Gamma_h \\ Q_v \cdot (2t_1/3 + (Q_3 - E) \cdot v) = -2t_1/3 + \Gamma_h. \end{array} \quad (56)$$

These require, however, that

$$2t_1/3 = n_1 t_1 \text{ and } 4t_1/3 = n_1 t_1$$

respectively, which may not be satisfied, so there are no new groups to be obtained.

c)  $\mathfrak{G}_3^4$ .

The conditions to be satisfied in augmenting  $\mathfrak{G}_3^4$  are

$$2v_p(q_v) = \Gamma_{rh} \quad (57)$$

and

$$(\mathfrak{d}_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{rh}. \quad (58)$$

Componentially, these are

$$\begin{aligned} 2v_1 &= n_1 t_{11} \\ 0 &= -n_2 3\sqrt{3}t_{13}/2 + n_3 3\sqrt{3}t_{13}/2 \\ 2v_3 &= n_1 t_1 + n_2 3\sqrt{3}t_{13}/2 + n_3 3\sqrt{3}t_{13}/2 \end{aligned} \quad (51a)$$

and

$$\begin{aligned} -3v_2/2 - \sqrt{3}v_3/2 &= -n'_2 3\sqrt{3}t_{13}/2 + n'_3 3\sqrt{3}t_{13}/2 \\ 3v_2/2 - 3v_3/2 &= n'_1 t_{11} + n'_2 3\sqrt{3}t_{13}/2 + n'_3 3\sqrt{3}t_{13}/2. \end{aligned} \quad (58a)$$

The respective solutions are

$$v_p = n_1/2 \cdot t_1 + n_2/2 \cdot (t_2 + t_3) \quad (57b)$$

and

$$\begin{aligned} v_2 &= (n'_3 + 2n'_2)/3 \cdot 3\sqrt{3}t_{13}/2 \\ v_3 &= n_3^1 3t_{13}/2. \end{aligned} \quad (58b)$$

Since  $t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma_{rh}$  differ from  $t_2$  and  $t_3$  of  $\Gamma_{h2}$  only by a factor of 3, it is seen from (53a) and (54a) that there will be two groups

$$\begin{aligned} \{q_v | 0\}, \{ \mathfrak{d}_3 | 0\}, \{ \varepsilon | \Gamma_{rh} \} & \quad \mathfrak{G}_{3v}^5 \\ \{q_v | t_1/2\}, \{ \mathfrak{d}_3 | 0\}, \{ \varepsilon | \Gamma_{rh} \} & \quad \mathfrak{G}_{3v}^6. \end{aligned}$$

4.  $D_3$ .

The group  $D_3$  may be derived by augmenting  $C_3$  with a two-fold rotation  $\mathfrak{d}'_2$ . Since it is a subgroup of both  $D_6^d$  and  $D_6^h$ , it will leave invariant both forms of  $\Gamma_h$ , and  $\Gamma_{rh}$ . The new groups may be derived by augmenting  $\mathfrak{G}_3^1$ ,  $\mathfrak{G}_3^2$ ,  $\mathfrak{G}_3^3$ , and  $\mathfrak{G}_3^4$ .

a)  $\mathfrak{G}_3^1$ .

i.  $\Gamma_{h1}$ .

Since  $\mathfrak{d}'_2$  satisfies the relation

$$\mathfrak{d}'_2{}^{-1} \cdot \mathfrak{d}_3 \cdot \mathfrak{d}'_2 = \mathfrak{d}_3^{-1}$$

$v(\mathfrak{d}'_2)$  must satisfy

$$2v_p(\mathfrak{d}'_2) = \Gamma_{h1} \quad (59)$$

$$(\mathfrak{d}_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{h1}. \quad (60)$$

The first is, explicitly,

$$\begin{aligned} 0 &= n_1 t_{11} \\ 2v_2 &= n_2 t_{22}/2 - n_3 t_{22}/2 \\ 0 &= n_2 t_{22}/2 + n_3 t_{22}/2 \end{aligned} \quad (59a)$$

and the second is identical with (50). The solution to (59a) is

$$v_p = n_2 t_{22}/2,$$

where  $n_2$  is 0 or 1. Comparing this with (52), it is seen that  $v$  is of the form

$$v = 2(n'_2 - n'_3)/3 \cdot (t_2 + t_3)/2.$$

Now a translation  $\{1 | a\}$  in which

$$a = \begin{pmatrix} 0 \\ t_{22}/2 \\ \sqrt{3}t_{22}/6 \end{pmatrix}$$

leaves  $\mathbb{C}_3^1$  invariant and adds to  $v(\sigma'_2)$  a component  $(t_2 + t_3)/3$ . Hence the only independent solution is 0, and there is the group

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{h1}\} \quad \mathfrak{D}_3^2.$$

ii)  $\Gamma_{h2}$ .

Using  $\Gamma_{h2}$ , we find from the equation analogous to (59)

$$v_p = n_2/2 \cdot (t_3 - t_2) \quad (60)$$

where  $n_2$  may be either 0 or 1. The equation similar to (60) is the same as (54) and has the solution (54a)

$$\begin{aligned} v_2 &= (-2n'_2 - n'_3)/3 \cdot \sqrt{3}t_{22}/2 \\ v_3 &= n'_3 t_{22}/2. \end{aligned}$$

For the satisfaction of (59)<sub>2</sub> we must have  $2n'_2 - n'_3 = 3n_2$  whence

$$\begin{aligned} v &= n_2/2 \cdot (t_3 - t_2) - n_2/2 \cdot (t_2 + t_3) \\ &= -n_2 t_2. \end{aligned}$$

And the only group is of the form

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{h2}\} \quad \mathfrak{D}_3^1.$$

b)  $\mathbb{C}_3^2$ .

i)  $\Gamma_{h1}$ .

In augmenting  $\mathbb{C}_3^2$  with  $\Gamma_{h1}$  as translation-group, the conditions to be satisfied by  $v(\sigma'_2)$  are

$$2v_p = \Gamma_{h1} \quad (61)$$

and

$$\sigma'_2 \cdot (t_1/3 + (\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v) = -t_{1/33} + \Gamma_{h2} \quad (62)$$

or

$$(\sigma_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{h1}. \quad (63)$$

Both of these were discussed in ai), and lead to the group

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_3 | t_1/3\}, \{\varepsilon | \Gamma_{h1}\} \quad \mathfrak{D}_3^4.$$

ii.  $\Gamma_{h2}$ .

When  $\Gamma_{h2}$  is the translation-group, the conditions to be satisfied are the same as (61) and (62) with  $\Gamma_{h2}$  replacing  $\Gamma_{h1}$ . These were solved in aii) and lead to the group

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_3 | t_1/3\}, \{\varepsilon | \Gamma_{h2}\} \quad \mathfrak{D}_3^3.$$

c)  $\mathfrak{C}_3^3$ .

i.  $\Gamma_{h1}$ .

When  $\mathfrak{C}_3^3$  is augmented and  $\Gamma_{h1}$  is the translation group, we must have

$$2v_p = \Gamma_{h1}$$

and

$$\sigma'_3 \cdot (2t_1/3 + (\sigma_2 - \varepsilon) \cdot v) = -2t_1/3 + \Gamma_{h1}$$

or

$$(\sigma_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{h1}.$$

Hence there is the group

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_3 | 2t_1/3\}, \{\varepsilon | \Gamma_{h1}\} \quad \mathfrak{D}_3^6.$$

ii.

When  $\Gamma_{h2}$  is the translation-group, the conditions are the same as in i) with  $\Gamma_{h2}$  replacing  $\Gamma_{h1}$ , and the solutions lead to the group

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_3 | 2t_1/3\}, \{\varepsilon | \Gamma_{h1}\} \quad \mathfrak{D}_3^5.$$

d)  $\mathfrak{C}_3^4$ .

In augmenting  $\mathfrak{C}_3^4$ , the conditions to be met with are

$$2v_p = \Gamma_{rh} \quad (64)$$

and

$$(\sigma_3 - \varepsilon) \cdot v = \Gamma_{rh}. \quad (65)$$

The first gives

$$v_p = n_2/2 \cdot (t_3 - t_2)$$

with  $n_2 = 0$  or  $1$ , and the second is identical with (58), for which

$$v_2 = (n'_3 + 2n'_2)/3 \cdot 3\sqrt{3}/2 t_{13}$$

$$v_3 = n'_3 3t_{13}/2$$

so that we must have  $n'_3 + 2n'_2 = 3n_2$ , whence

$$v = n_2/2 \cdot (t_3 - t_2) - n_2/2 \cdot (t_3 + t_2) = -n_2 t_2$$

and the only group is

$$\{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_3 | 0\}, \{\varepsilon | \Gamma_{rh}\} \quad \mathfrak{D}_3^7.$$



5)  $\mathfrak{D}_3^h$ .

The group  $D_3^h$  may be derived by augmenting  $\mathfrak{C}_3^h$  with  $\sigma'_2$ . In this case  $\sigma'_2$  satisfies the relation

$$\sigma_2^{-1} \cdot \sigma_3^0 \cdot \sigma_2 = \sigma_3^{0-1}.$$

i)  $\Gamma_{h1}$ .

When  $\Gamma_{h1}$  is the translation-group we must have

$$2v_p = \Gamma_{h1} \quad (66)$$

$$(\sigma_3^0 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_{h1}. \quad (67)$$

The solutions to the first are

$$v_p = n_2/2 \cdot (t_2 - t_3) \quad (68)$$

where  $n_2 = 0$  or 1, and the second may be written

$$2v_1 = n'_1 t_{11} \quad (67a)$$

$$(\sigma_3 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_{h1}. \quad (67b)$$

$n'_1$  is not contained in (67b), so (67a) and (67b) are independent. The solution to (67a) is

$$v_1 = n'_1 t_{11}/2$$

the independent cases being  $n'_1 = 0$ , or 1. (67b) and (68) were solved in 4ai), and the results show that

$$v = n'_1 t_1/2.$$

Hence there are the groups

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_1 | 0\}, \{\sigma_3^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{h1}\} & \mathfrak{D}_{3h}^3 \\ \{\sigma'_2 | t_1/2\}, \{\sigma_3^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{h1}\} & \mathfrak{D}_{3h}^4. \end{array}$$

ii)  $\Gamma_{h2}$ .

When  $\Gamma_{h2}$  is the translation-group, the conditions to be satisfied may be written

$$2v_p = \Gamma_{h2} \quad (69)$$

and

$$\begin{array}{l} 2v_1 = n'_1 t_{11} \\ (\sigma_3 - \epsilon) \cdot v = \Gamma_{h2} \end{array} \quad (70)$$

as in (67a) and (67b). Using similar reasoning, it is readily seen that  $v = n'_1 t_1/2$  with  $n_1 = 0$  or 1, and the groups are

$$\begin{array}{ll} \{\sigma'_2 | 0\}, \{\sigma_3^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{h2}\} & \mathfrak{D}_{3h}^1 \\ \{\sigma'_2 | t_1/2\}, \{\sigma_3^0 | 0\}, \{\epsilon | \Gamma_{h2}\} & \mathfrak{D}_{3h}^2. \end{array}$$

Received 22 January 1934.

## Corrections to Previous Sections.

## Part I.

- Pg. 440, third line from bottom. Read " $\pi/2$  and  $\pi$ " instead of " $\pi$  and  $2\pi$ ".  
 Pg. 441, seventh line from bottom. " $(31)$ " refers to the second equation above this.  
 Pg. 443, last line. Read " $C_3^h$ " instead of " $C_3$ ".  
 Pg. 451, fourth line below equation (43). " $(44)$ " refers to the last equation. It is to be noted that the equation numbers shift discontinuously from (20) to (43).

## Part II.

- Pg. 289. The second and third notes are numbered incorrectly in the text.  
 Pg. 290, ninth line from bottom. Read " $\sqrt{a^* \cdot a}$ " instead of " $\sqrt{a^1 \cdot a}$ ".  
 Pg. 294, line 14. The first component of the vector on the right side of the equation should be " $3a_1$ " instead of " $\sqrt{3}a_1$ ".  
 Pg. 300, last line. The translation group is  $\Gamma_q$ .  
 Pg. 306, line 9. A " $q$ " is omitted.  
 Pg. 310, second equation from top. The component of the second vector on the right hand side is " $a$ ", instead of " $2a_2$ ".  
 Pg. 340. In table IV the group going with  $\Gamma_h$  should be  $D_6^h$  instead of  $D_3^h$ .  
 Pg. 344. The translation group  $\Gamma'_v$  at the bottom of the page should be

$$\begin{bmatrix} t_{11} & 0 & 0 \\ 0 & t_{22} & -t_{22} \\ 0 & t_{23} & t_{23} \end{bmatrix} \text{ instead of } \begin{bmatrix} t_{11} & 0 & 0 \\ 0 & t_{22} & t_{22} \\ 0 & t_{22} & -t_{22} \end{bmatrix}.$$

- Pg. 342. In the section entitled "corrections to part I" the following corrections should be noted.

In the corrections to page 445, line 7, and page 446, line 1 of  $V^d$ , the  $+$  and  $-$  signs should be reversed.

In the correction to page 449, the designation  $D_3^i$  should be replaced by  $D_3^d$ . Schoenflies uses both, but we shall restrict ourselves to the latter throughout the paper.

## Part III.

In paragraph 15, 4, and following, it is to be noted that the  $\varrho_v$  employed there was termed  $\varrho_2$  in part I.

July 31, 1935.

F. Seitz.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### The Unit of Structure of Telluric Acid, $Te(OH)_6$

By Linus Pauling in Pasadena.

(With 1 figure.)

#### Abstract.

A rotation photograph of cubic telluric acid,  $Te(OH)_6$ , is reproduced showing that the unit of structure contains 32 molecules, as found by Kirkpatrick and Pauling in 1926, and not 4, as stated by Gossner and Kraus in 1934.

In the investigation of the structure of crystals with X-rays the error has often been made of accepting as correct a unit of structure which is smaller than the actual unit; this error is usually the result of the consideration of insufficient experimental data, as, for example, the use of rotation photographs taken with exposure times too small to make the weaker layer lines evident. A much more egregious error is to assume a unit of structure larger than the actual unit, inasmuch as this error is the result of carelessness on the part of the investigator in overlooking the fact that a smaller unit can account for his data, or in otherwise misinterpreting his experimental results.

Nine years ago L. M. Kirkpatrick and I prepared and investigated cubic crystals of telluric acid,  $Te(OH)_6$ , reporting<sup>1)</sup> the cubic unit of structure, with  $a_0 = 15.48 \text{ \AA}$ , to contain 32 molecules. Recently Gossner and Kraus<sup>2)</sup> have reinvestigated the crystal, coming to the conclusion that the

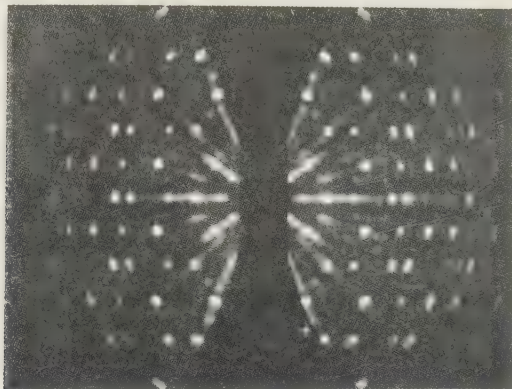


Fig. 1. Complete rotation photograph of  $Te(OH)_6$  with  $[001]$  as axis of rotation, showing weak reflections in odd layer lines requiring the 32-molecule unit.

1) Kirkpatrick, L. M., and Pauling, Linus, *Z. Kristallogr.* **63** (1926) 502.

2) Gossner, B., and Kraus, O., *Z. Kristallogr.* **88** (1934) 298.

unit of structure contains only four molecules, and stating that Kirkpatrick and I had made the error of assuming too large a unit. As a matter of fact, the unit of structure which we reported is correct, and Gossner and Kraus are themselves guilty of accepting too small a unit of structure.

In our paper we stated that the 32-molecule unit is required in order to account for reflections obtained on Laue photographs, data for four such reflections (from  $(5\bar{3}1)$ ,  $(91\bar{7})$ ,  $(11\cdot\bar{5}\cdot\bar{1})$ , and  $(\bar{5}\cdot11\cdot\bar{3})$ ) being given in Table 2 of the paper. Gossner and Kraus prepared oscillation photographs, on which they failed to observe the odd layer lines due to the larger unit. Instead of recognizing that this was the result of insufficient exposure, they assumed our work to be wrong. However, verification of the large unit by the same method as used by Gossner and Kraus is provided by a complete rotation photograph<sup>1)</sup> taken with  $[001]$  as axis of rotation, a reproduction of which is shown as Figure 1. It is seen that rather weak but unmistakable reflections occur in the first, third, fifth, and seventh layer lines above and below the equator, definitely eliminating the four molecule unit. On the photograph prepared by Gossner and Kraus with the crystal in this orientation these reflections were presumably so weak as to have been overlooked by the investigators.

The atomic arrangement suggested by Gossner and Kraus is of course incorrect. Dr. J. H. Sturdivant and I are now carrying out the complete determination of the structure; the results of this investigation will probably be published in the Journal of Chemical Physics. I am indebted to Dr. Sturdivant for assistance in the preparation of the photograph reproduced in Figure 1.

---

1) The photograph was prepared by complete rotation of an octahedral crystal 0.5 mm in diameter, using the  $K$  radiation of molybdenum filtered through zirconia, with an exposure of 1100 milliamperere hours in a camera of 5 cm radius. Only the portion of the film corresponding to small angles of reflection is reproduced in Figure 1, as reflections in odd layer lines occurred only in this region.

Received March 8<sup>th</sup>, 1935.



## Sur la cristallographie de l'ergine.

Par H. Brasseur à Liège.

On connaît actuellement un certain nombre d'alcaloïdes provenant de l'ergot de seigle. Plusieurs d'entre eux, l'ergotamine, l'ergotoxine, l'ergotinine, l'ergotaminine, l'ergométrine ont des formules chimiques très voisines puisque leurs poids moléculaires sont peu différents et qu'ils jouissent tous des mêmes propriétés chimiques fondamentales. Notamment, 1° la décomposition thermique de ces alcaloïdes donne naissance à l'isobutyrylformamide

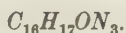
2° l'action de  $\text{NaOH}$  dans l'alcool produit  $\text{NH}_3$

3° l'action de  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$  fournit un acide benzoïque

4° l'action de  $\text{HNO}_3$  donne naissance à l'acide p-nitrobenzoïque

5° l'action de  $\text{KOH}$  dans l'alcool dans des conditions déterminées produit dans la molécule de l'un de ces alcaloïdes une scission qui conduit à la production d'un nouvel alcaloïde, l'ergine, découvert récemment par S. Smith et Timmis et dont le poids moléculaire est approximativement égal à la moitié du poids moléculaire de l'alcaloïde de départ.

S. Smith et G. M. Timmis<sup>1)</sup> trouvent pour l'ergine la formule brute



Des recherches poussées ont montré que l'ergine est l'amide d'un acide obtenu par un procédé analogue par W. A. Jacobs et L. C. Craig<sup>2)</sup> et appelé acide lysergique.

Les formules de structure des alcaloïdes de l'ergot, de l'ergine et de l'acide lysergique sont inconnues; les connaissances cristallographiques à leur sujet sont nulles. L'étude cristallographique de l'ergine a été entreprise en vue d'obtenir des renseignements de nature à permettre de préciser sa formule de structure en se basant sur les dimensions réticulaires. Messieurs Smith et Timmis ont bien voulu mettre à notre disposition quelques cristaux d'ergine et nous tenons à leur exprimer ici nos vifs remerciements.

Malgré les faibles dimensions des cristaux étudiés, l'étude goniométrique, si elle ne permet pas de faire des mesures précises, conduit cependant à la conclusion que les cristaux sont orthorhombiques. Le faciès est dû au développement marqué des faces (110) qui donnent aux cristaux un faciès prismatique. On trouve également des faces que l'on convient de noter (011) et parfois, très peu développée, la face (010). Il n'existe pas de clivage apparent.

Nous avons entrepris l'étude roentgenographique de ces cristaux en appliquant la méthode classique du cristal tournant d'angles limités. En utilisant comme axes de rotation successivement  $a$ ,  $b$ ,  $c$  on obtient pour la maille les dimensions suivantes:

$$a = 11.915 \text{ \AA} \pm 0.2\%$$

$$b = 16.090 \text{ \AA} \pm 0.2\%$$

$$c = 8.140 \text{ \AA} \pm 0.2\%.$$

1) Smith, S. et Timmis, G. M., J. chem. Soc. 1932 763.

2) Jacoby, W. A. et Craig, L. C., J. biol. Chem. 104 (1934) 547.

La densité déterminée par A. de Rassenfosse est de 1.28 à 19° C. La formule étant  $C_{16}H_{17}ON_3 \cdot CH_3OH$ , le nombre de molécules contenues dans la maille-unité est donc

$$n = 4.07 \quad \text{c'est-à-dire 4.}$$

En examinant les réflexions observées, on trouve les extinctions

$0k0$  absent pour  $k$  impair.

$h00$  absent pour  $h$  impair.

$00l$  absent pour  $l$  impair.

Le groupe de recouvrement serait donc  $V_4$ .

En terminant, nous tenons à remercier Messieurs Smith et Timmis pour le don des cristaux qui nous ont permis cette étude et Monsieur A. de Rassenfosse qui a bien voulu déterminer la densité des cristaux.

Ce travail a été facilité par le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique. Nos remerciements lui sont dus également.

Reçu le 21 mai 1935.

## Bemerkung zur Arbeit „G. Engel, Die Kristallstrukturen einiger Hexachlorokomplexsalze“ (Z. Kristallogr. 90 (1935) 341).

Von G. Natta in Pavia.

In der Arbeit von G. Engel »Die Kristallstrukturen einiger Hexachlorokomplexsalze« sind die Ergebnisse der von mir und R. Pirani ausgeführten Untersuchungen an dieser Körperklasse zum Teil unvollständig wiedergegeben, zum Teil überhaupt ganz übersehen worden. G. Engel erwähnt lediglich unsere Bestimmung der Gitterkonstanten und der Zugehörigkeit zum  $K_2PtCl_6$ -Typ der beiden Salze  $Rb_2PtCl_6$  und  $Cs_2PtCl_6$ . Statt dessen wurde von uns außerdem an  $Cs_2PtCl_6$  bereits der Parameter  $u$  der Cl-Ionen bestimmt und zwar zu  $u = 0,22-0,24^1$ ) (Engel findet seinerseits  $u = 0,23 \pm 0,005$ ); ferner haben wir für  $Cs_2TeCl_6$  die Struktur vollständig bestimmt mit den Parametern  $a = 10,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$  und  $u = 0,25$  (Engels Werte lauten  $a = 10,445 \pm 0,003 \text{ \AA}$  und  $u = 0,24 \pm 0,01^2$ ). Unsere 1932 veröffentlichten Untersuchungen an  $Rb_2PtCl_6$ ,  $Cs_2PtCl_6$  und  $Cs_2TeCl_6$  sind somit in ganzem Umfang (bis auf eine geringfügige Verschiebung der Gitterkonstanten von  $Rb_2PtCl_6$ ) von Engel bestätigt worden, während Engels Bemerkung bei  $Rb_2PtCl_6$ : »Hierfür liegt eine Untersuchung von G. Natta und R. Pirani vor, von der jedoch nur das Ergebnis als richtig anzusehen ist, daß die Struktur dem  $K_2PtCl_6$ -Typ angehört« den Anschein erweckt, als hätte sich unsere Untersuchung auf die Bestimmung der Gitterkonstanten und des Strukturtyps beschränkt und wären unsere Ergebnisse durch die Bestimmungen Engels wesentlich verbessert worden.

1) Natta, G., e Pirani, R., Rend. Accad. Lincei (6) 15 (1932) 92 (von Engel zitiert, aber unvollständig wiedergegeben).

2) Natta, G., e Pirani, R., Rend. Accad. Lincei (6) 16 (1932) 265 (von Engel übersehen).

Eingegangen den 29. Juni 1935.

### Cristallografia chimica:

#### Osservazioni sulla cristallizzazione dell' anidride antimoniosa.

Di Prof. Aurelio Serra di Sassari, Italia.

Beschreibung von Kristallisationsversuchen von  $As_2O_3$  aus wässrigen Lösungen und aus Schwefelsäure. Auftreten verschiedener Modifikationen unter verschiedenen Bedingungen: bei und über  $100^\circ$  bilden sich die optisch zweiachsigen Modifikationen, unter  $100^\circ$  erscheint die kubische Form. Angaben über morphologische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen bei verschiedenen Kristallisationsbedingungen.

Comunico riassuntivamente i rilievi da me fatti:

L'anidride antimoniosa è noto come sia ritenuta pressochè insolubile nell'acqua; io ho potuto constatare che una piccola parte realmente si scioglie nell'acqua fredda; ed infatti, esponendo — dopo questo trattamento — varie gocce della soluzione su vetrini porta-oggetti ad evaporazione naturale, ottenni ottaedri e cubi, che al microscopio polarizzante si manifestano decisamente isotropi; rilevai però anche esili liste birifrangenti. Con eguale trattamento — concentrando la soluzione a b. m. — ottenni invece, in prevalenza, forme laminari e prismatiche dotate di forte birifrangenza e di vivi colori di polarizzazione; come anche cubi ed ottaedri, alcuni anisotropi, altri isotropi. In tali cristalli determinai le proprietà ottiche seguenti: nelle forme laminari riscontrai estinzioni rette, bisettrice acuta negativa parallela  $\{010\}$ ; angolo degli assi ottici molto piccolo. Piano degli assi ottici per l'azzurro parallelo  $\{010\}$ , per il rosso normale;  $\rho > \nu$ . Evidentemente questi caratteri corrispondono a cristalli ortorombici; riscontrai però anche cristalli aventi caratteri pertinenti al sistema monoclinico, con estinzioni decisamente oblique,  $c:\gamma = 7^\circ$  ed anche estinzioni superiori; otticamente positivi. Nelle circostanze in cui operai, evaporando completamente il solvente, i cristalli mi risultarono stabili.

Osservai che l'anidride antimoniosa è completamente solubile nell'acido solforico concentrato bollente, che però riprecipita col raffreddamento. Ponendo una goccia della soluzione su un vetrino copri-oggetti, si separano forme prismatiche allungate, ed anche forme monometriche (ottaedri in prevalenza) dotati di forte birifrangenza e di vivi colori di polarizzazione, birifrangenza che sparisce col raffreddamento perchè i cristalli diventano rossicci ed opachi. Se si scalda ancora il preparato essi si ridisciolgono; col raffreddamento si riformano, con le caratteristiche sovraccennate. Evaporando l'eccesso di acido si ottengono cristalli molto allungati secondo l'asse  $z$ , aggregati vari a ciuffi, a croce, a fascio, radiali ed a ventaglio. I cristalli che si formano col raffreddamento, variano a seconda del momento in cui si sottopongono all'osservazione, conseguentemente con la temperatura: in un primo tempo si ottengono lamine con distinti contorni ed esili liste molto birifrangenti; in un secondo tempo, ottaedri distintamente birifrangenti e dotati di vivi colori di polarizzazione, spiccano in una massa agghiforme e laminare a contorni arrotondati. Con la evaporazione della

maggior parte dell'acido si ottengono le forme tabulari e prismatiche sovra descritte. Con la eliminazione dell'acido solforico, ponendo i vetrini su lamine di amianto e riscaldando, i cristalli conservano col raffreddamento la loro forma, ma perdono i colori di polarizzazione, diventano rossicci e la birifrangenza molto si attenua.

I risultati ottenuti inducono a ritenere che le forme biassiche si formino alla temperatura di  $100^{\circ}$  e superiori (nelle circostanze nelle quali operai almeno), che alla temperatura ordinaria si ottengano cristalli monometrici isotropi. Da notare che per sublimazione ottenni anche cristalli decisamente isotropi. Potei inoltre constatare che le proprietà fisico-chimiche delle soluzioni rispondenti alle fasi monometriche e biassiche mostrano nei valori differenze apprezzabili, verosimilmente per la lentezza con la quale si raggiunge lo stato di equilibrio.

L'isopolimorfismo fra l'anidride antimoniosa ed arseniosa risulterebbe completo, in quanto per entrambi i composti si avrebbero le modificazioni  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , rispettivamente monometriche, rombiche e monocline. Anche il  $Bi_2O_3$  mostrebbe comportamento simile, come dimostrerò in altro lavoro. Comunico in altro lavoro, per esteso, i dati ottenuti.

Ricevuto 3 giugno 1935.

---



## Bücherbesprechungen.

B. Delaunay, N. Paduroff, A. Alexandroff: **Mathematische Grundlagen der Kristallstrukturanalyse** und die Bestimmung des Elementarparallelepipeds mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Staatl. techn.-theor. Verlag, Leningrad-Moskau 1934. 328 S. mit 128 Fig. Preis geb. Lw. Rbl. 4.20. (Russisch.)

Inhaltsangabe: I. Teil, Kap. I (A. Alexandroff): Symmetriellehre der kristallisierten Materie. § 1: Grundbegriffe. § 2: Symmetrietransformationen. § 3: Theorem über die Existenz einer Translationsuntergruppe in jeder Fedoroffschen Gruppe. § 4: Endlichkeit der Zahl verschiedener Fedoroffscher Gruppen. § 5: Die 32 Kristallklassen. § 6: Einige Bemerkungen über die Ableitung und Klassifikation der Fedoroffschen Gruppen. — Kap. II (B. Delaunay und N. Paduroff): Hauptsächlichste Tatsachen, Messungen und Berechnungen, die mit der Existenz des parallelepipedischen Systems der Wiederholung in jedem kristallisierten Stoff zusammenhängen. § 1: Polares System. § 2: Indizes der »Flächen« und »ersten Netze«. § 3: Wichtigste Gesetze der geometrischen Kristallographie. § 4: Projektionen. § 5: Operationen mit Symbolen. § 6: Kristallberechnung. § 7: Dichte der »ersten Netze«. — Kap. III (B. Delaunay): Theorie der richtigen Aufstellung der Kristalle. — II. Teil (N. Paduroff): Bestimmung des Elementarparallelepipeds mit Hilfe von Röntgenstrahlen. § 1: Erzeugung und Eigenschaften der Röntgenstrahlen. § 2: Reflexion der Röntgenstrahlen am Kristallgitter. § 3: Methode von Bragg. § 4: Methode von Laue. § 5: Pulvermethode (Debye-Scherrer-Hull). § 6: Drehmethode. § 7: Methode von Linnik. § 8: Qualitative und quantitative Röntgenstrukturanalyse.

Das Buch ist weniger für den beschreibenden Mineralogen als für den an mathematische Darstellung gewöhnten Kristallographen, Physiker und Strukturforscher russischer Sprache bestimmt. Am originellsten scheint dem Ref. der I. Teil zu sein; der zweite ist eine erste Einführung in die Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen etwa in der Art der Bücher von Bragg, Ott usw. — Die Ableitung der Raumgruppen im I. Kap., Fedoroffsche Gruppen genannt, stellt eine glückliche Kombination der Methoden von Frobenius-Bieberbach und Fedoroff dar. Bemerkenswert ist die Definition der Verschiedenheit zweier Raumgruppen im abstrakt-gruppen-theoretischen Sinn, auf die auch der Ref. in einer Arbeit über euklidische Raumformen (Comm. Math. Helv. 1934/35) geführt wurde; in diesem Sinne gibt es 249 wesentlich verschiedene Raumgruppen, von denen 11 in enantiomorphen Formen auftreten. — Kap. II und III sind den Beziehungen Struktur — äußere Morphologie gewidmet, seit Fedoroff ein Lieblingsthema russischer Kristallographen. Kap. III ist eine Übersetzung der Arbeit von B. Delaunay in dieser Zeitschrift (84 (1932) 109). Diese ganze Theorie der richtigen Aufstellung der Kristalle setzt allerdings den einfachen Bravais'schen Standpunkt voraus, der Eigensymmetrie und Anordnung der Teilchen, abgesehen von der translativen Wiederholung (Paralleloeder!), ver-

nachlässigt und deshalb kaum zu einer befriedigenden Lösung des äußerst komplexen Problems der Deduktion der äußeren Morphologie aus der Struktur führen wird.

Dem gut ausgestatteten Buche sind z. T. sehr gute Zeichnungen, Tabellen und Photographien beigegeben, bei denen man manchmal die Angabe ihrer Herkunft vermißt.

Werner Nowacki.

A. M. Günzburg: **Symmetrie auf der Kugel.** Teil II. Staatl. wiss.-techn. Verlag der Ukraine, Charkow 1935. 133 S. mit 189 Fig. Preis brosch. Rbl. 3.60. (Russisch.)

Das Buch ist die Fortsetzung der Arbeit des Verfassers über die Symmetrie in der Ebene (Teil I genannt) (Ref. Z. Kristallogr. **90** (1935) 564) und gibt eine vollständige und explizite Übersicht der kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen, der entstehenden »Gleich-eckner« und »Gleichflächner«, der regelmäßigen Figurennetze auf der Kugel in metrischer wie topologischer Hinsicht mit Hilfe von analytischen Daten und sehr guten graphischen Veranschaulichungen.

W. N.

---

# Some new Features in Habit-Modification shown by $KClO_4$ Crystals.

By H. E. Buckley, D. Sc., in Manchester.

## Contents.

Part I. Introductory.

Part II. A description of the habit-changes of  $KClO_4$  crystals caused by Wool Scarlet R and Ponceau 2R, (the two most common types), with shorter descriptions of other effects by, among other dyes, those of the Solochrome Black PV and Azoeosine G types.—Minor deviations from common types.—A new cleavage induced by dyes.—Effect of Glycerol, etc., on the modifying powers of the dyes.—The presence of two dyes simultaneously.—The effects of the inorganic ions, (for comparison with  $KMnO_4$ ).

Part III. The significance of the observations.

Part IV. Summary.

## I. Introduction.

Potassium perchlorate and permanganate, as well as the ammonium salts, are isomorphous with the mineral Barytes, and with the minute crystals of barium sulphate formed by precipitation. Barytes, as is well known, occurs with a number of different habits. Thus, we have the common tablets, showing {001} highly predominant, with {110} and, much less, {102}. Actually, this is the common habit of  $KClO_4$ , if crystallised slowly from a pure solution. Then again, barytes may crystallise in the form of the macrodome {102}, combined with the basal pinacoid {001}, and {110}. This habit closely resembles that of  $KMnO_4$ , grown from a pure solution. Among other habits of barytes are prisms (really the brachydome) on 011 and a particularly handsome crystallisation with associated haematite where the following forms occur:—{001} (tabular), {110}, {102}, {111}, {010}, {011} (the latter rare).

In an earlier paper<sup>1</sup>), many observations on  $KMnO_4$  crystals grown under a multitude of conditions were recorded. It was shown that nearly all the common inorganic ions of the  $RO_4$  or  $RO_3$  types, when used as impurities, cause the  $KMnO_4$  crystals to assume some definite but unusual shape.

In this way, all the different habits assumed by natural barytes, under conditions of growth we are ignorant of, were paralleled.

At this time, a number of experiments had been performed with  $KClO_4$  crystals and somewhat similar results obtained as for  $KMnO_4$ , the

1) Buckley, H. E., Z. Kristallogr. 78 (1931) 412 and 80 (1931) 238.

differences being in degree rather in nature. But in addition, several impurities had been tried with  $KClO_4$  crystals which, from the nature of things, could not be tried with  $KMnO_4$ , viz. with a number of organic compounds. These are immediately decomposed by  $KMnO_4$  but not by  $KClO_4$ .

These experiments showed that this type of lattice-structure is particularly sensitive to habit-change and that such changes, as already noted with  $KClO_3$  and  $K_2SO_4$  crystals, can be pursued to great lengths.

In the natural state, barytes is frequently found with the peculiar malformations which may be classified, with Buerger, as lineages.

Crystals, quite small enough to be measured on a goniometer, sometimes consist of two portions, not very different to the eye, but which on measuring, betray a lack of parallelism between the two parts to the extent of a degree or more. On the other hand, much bigger crystals than these, particularly, good specimens of the kind mentioned earlier as associated with haematite and of complex tabular habit, can be shown to be highly perfect, sections consisting of one natural (001) face and one cleavage (001) face yielding interference lines in monochromatic light<sup>1</sup>). Crystals of  $KClO_4$  were also easily found which gave this test of perfect crystallisation, both with one natural and one cleavage 001 face and in sections bounded by two naturally grown and unprepared 001 surfaces. At the same time, since much more powerfully acting impurities could be tried on  $KClO_4$  than on  $KMnO_4$ , it was found possible to produce crystals of the former with all the imperfections of growth found in natural barytes crystals and, indeed, to carry the step a great deal further and cause such malformations as are rarely found in crystals of any one substance in nature.

These malformations (plates 1, 2 and 5) are so numerous and of so widely varying a character that it has been found advisable to omit more than a passing reference to them in the present paper, except where necessary, and to concentrate on the relationships which the various habit changes, induced in crystals of  $KClO_4$  by impurities, bear to those studied with  $K_2SO_4$ ,  $KClO_3$  and other crystals. The numerous types of malformation, with similar observations on other crystals, will be treated in a separate work shortly.

It will be remembered in the previous work, that while  $KMnO_4$  normally crystallised more or less elongated on the  $b$  axis and that this elongation on  $b$  could be improved upon in the presence of the  $NO_3'$  ion,

1) Buckley, H. E., Z. Kristallogr. 89 (1934); Sonderheft Ideal- und Real-kristallogr. 410.



other impurities could cause elongation on either the  $a$  or the  $c$  axes. It was not to be wondered at, therefore, that elongation on two different axes was found to be possible with  $KClO_4$  crystals.

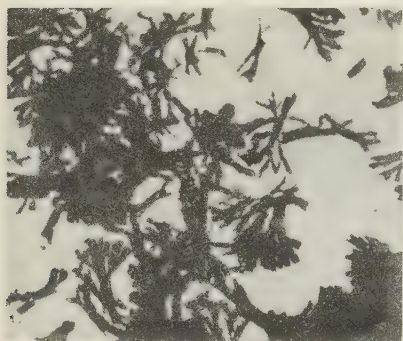


Plate 1.

Plate 1.  $KClO_4$  with Brilliant Croceine 9B. (Crystals are near the transition stage 011—102.)

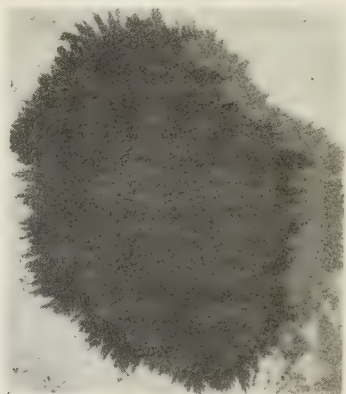


Plate 2.

Plate 2.  $KClO_4$  with Azocresine G. Complex Dendrite.

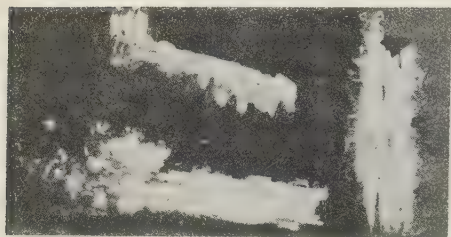


Plate 3.

Plate 3.  $KClO_4$  with usual effect of Orange 2, etc. (011 branches on a basis of 102).

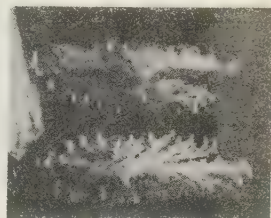


Plate 4.

Plate 4.  $KClO_4$  with Quinoline Yellow. (Single Crystal Dendrites).

These are the  $a$  and  $b$  axes, it being a strange omission that elongation never occurs on  $c$  with  $KClO_4$  though this is common with  $KMnO_4$ . Another significant fact about the  $KClO_4$  habit-changes is that the same impurity at different concentrations can produce elongations of the crystals on the one axis or the other. A similar thing was actually recorded

with  $KMnO_4$ , for such an impurity as the  $H_2AsO_4'$  or the  $AsO_4'''$  ion could produce two different habits with the same concentration, but with a different speed of deposition. The changes referred to for  $KClO_4$  are, however, of a different kind and probably have a different explanation (possibly a slight polymerisation to molecules of twice the size on the part of the impurity). Scores of different impurities exhibit the pheno-



Plate 5.  $KClO_4$  with Methyl Orange and Quinoline Yellow, (showing warping effect on 011 prisms by the latter).

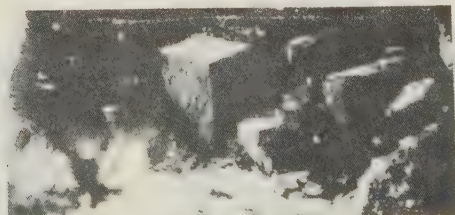


Plate 6. The 011 surface of  $KClO_4$  with many dyes; one measured gave indices (076).

menon and the two effects are very large, e. g. there may be very long domes on  $\{011\}$  at one concentration and very long domes on  $\{102\}$  at another. The ease with which  $KClO_4$  crystals run to malformation often complicates the issue when effects of one impurity are to be compared with those of another. However, in the large majority of cases, reasonably consistent standards have been chosen and tables of potency for both the  $\{011\}$  and  $\{102\}$  effects have been drawn up. The difficulties will be described in the paper as they crop up and the significance of the tables will be dealt with in other parts of the paper. Those dealing with the possi-

bility of a low polymerisation (not the greater polymerisation to colloidal dimensions which is well-known and which is readily detected by its effect on growing crystals) should be of special interest to the chemist.

## II. A Description of the Habit-Changes of $KClO_4$ Crystals as shown by several typical Dye-Impurities.

Practically all the dyes used in the present investigation were found to have an effect on the 011 planes. With the majority, this was big enough to cause the 011 planes to predominate. With large molecules however, the 011 effect only occurs as a minor effect accompanying a bigger one on the 102 planes. Again, when the impurity causes the predominance of the 011 planes, either the 102 or the 100 planes are enlarged as well, but to a lesser extent. The impurities fall into several types, in all of which, the effects are on {011} or {102}, but with enough differences between the types to justify a separate description.

### The Effect of Wool Scarlet R.

It was found at the beginning that, as  $KClO_4$  was much less soluble than salts used in earlier work, the usual quantity, 10 grams, needed an amount of water that made the solution unwieldy. The optimum amount for use in vessels of some hundreds of c. cms capacity, e. g. a 600 or 800 cc. beaker, was found to be 2.0 grams of  $KClO_4$ . This is the quantity used throughout this work and to render the amounts of dye comparable with



Fig. 1.

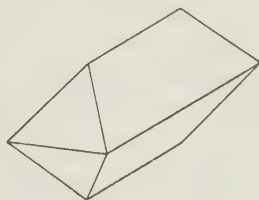


Fig. 2a.

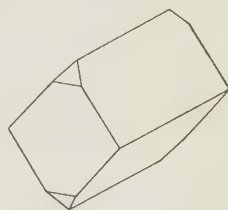


Fig. 2b.

Fig. 1. Habit of *pure*  $KClO_4$  Crystals.

Fig. 2a. Standard-011, terminated with 102.

Fig. 2b. Standard-011, terminated with 100.

figures in other papers, allowance of this should be made. If, to such a solution in water, .0025 gm Wool Scarlet R be added, the common habit of the  $KClO_4$  crystals (001 predom.  $110 > 102$ , fig. 1), will be found to have been superseded by one of an elongated type, due to the enhancement, to predominance, of the brachydome, {011}. The pinacoid {100} completely fills the terminations Fig. 2b. (i. e., if there is any effect on

the 102 planes at the present stage, it is masked by the superior effects of  $\{011\}$  and  $\{100\}$ . The length of these crystals are found to be on an average, two to three times that of the greater diagonal of the cross-section of the "prism". This particular shape is one which is not difficult to judge, unless badly complicated by other effects, as any variation of composition of the solution makes a fairly big alteration from the dimensions given above. In consequence, this has been referred to, again and again in the present paper, as the standard of reference for the  $\{011\}$  effect and all quantities of dye producing such shaped crystals are called "standard" quantities. Crystals at this stage will be found to have just lost, or to be on the point of losing, all traces of the forms usually predominant on the pure crystals, viz.  $\{001\}$  and  $\{110\}$ . The 011 faces, at this stage, are fairly plane as are the 100 faces, though these latter are, as a rule, striated. The striations are almost always vertical, as against the horizontal striations of the isomorphous  $KMnO_4$  crystals.

We will next consider what happens when the proportion of dye-impurity is increased. With twice the above amount of dye in the solution, viz. .005 gm, the prisms are still on  $\{011\}$  but are considerably longer than those described as standard. In addition, the 011 faces are no longer plane<sup>1)</sup> but either wavy, fig. 3b, or covered with low triangular hillocks,



Fig. 3a.  $KClO_4$  with Methyl Orange, over-Standard on 011.



Fig. 3b.  $KClO_4$  with Wool Scarlet R, over-standard on 011, latter warped.

plate 6. One such face measured on the goniometer gave indices of (076), replacing (011), (the other two faces of the low pyramid would naturally have indices of the  $hkl$  type though similarly removed from the simple (011) type). A surface covered with these hillocks gives a series of sharp reflections in the goniometer but if the crystal suffers a small amount of re-resolution, it is obvious that the surfaces will then appear warped and

1) It is an almost invariable rule that only the 011 planes of  $KClO_4$  suffer serious warping and malformation, except where relatively huge quantities of impurity are used. The 102 planes are, with scarcely an exception, plane and smooth. They may be covered with grooves but always compare very favourably with, say, 011. This fact can be used with a large measure of safety in the identification of unusual "settings up" of the crystals.



wavy. The 100 planes no longer fill the terminations but are present with 102 planes as companions. Both 100 and 102 have not suffered in regard to planeness.

A rather remarkable change begins to set in at concentrations of Wool Scarlet R of over .006 gm. E. g. at .007, the 011 "prisms" are now much shorter than they were with .005 gm. The 102 faces now fill the terminations and it will be seen that the shortening of the crystals is due to a rapidly extending effect on 102 because with further concentration of this impurity, the crystals become quite short and 102 = 011, fig. 4.

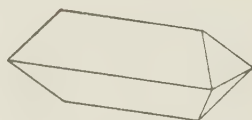
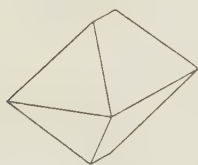


Fig. 4. The transition stage from the 011 to the 102 effect. Fig. 5a. Standard-102, commoner type.

With .0085 gm. Wool Scarlet R., the 102 effect now predominates sufficiently over the 011 effect to produce an elongation of the  $b$  axis. The length in this direction is now from two to three times that of the major diagonal of the cross section of the lengthened crystal. This has been taken as a standard for the 102 effect on  $KClO_4$  crystals, fig. 5a, and is as easy to judge as the standard on 011 already described. Hence we might write, for the dye Wool Scarlet R, acting upon growing  $KClO_4$  crystals, that the following figures have some significance and can be compared with similar figures obtained in like manner from other dye-impurities.

Standard, 011 = .0025.

Standard, 102 = .0085.

It may be mentioned here, in passing, that more rapid crystallisation such as induced by cooling, has a slight though definite tendency to favour the 102 as against the 011 effect. This is too small to influence the final habit of the crystals except these be at some critical point in the change from 011-predominance to 102. Thus, with a value of .007 gm dye in the solution, crystals grown in the customary manner by slow thermostatic evaporation, show 011 slightly bigger than 102, the crystals being in the transition stage. With cooling, however, the crystals show 102 predominant and they are almost "standard". Very rapid crystallisation, such as obtains in a drop of solution placed on a microscope slip, tends to yield crystals much nearer to the habit of the pure crystals so

that under these conditions, a much greater quantity than given here is needed to produce any particular effect. Although the data outlined so far is all that is essential for the compilation of tables 1, 2 and 3, and most of the discussion is centred around a comparison of the standards for 011 and 102, it is interesting to observe what happens when the quantity of dye-impurity is raised beyond the point called, here, the standard for 102. At a concentration of .04 gm dye, the 102 prisms are slightly longer than standard and this process continues until, with Wool Scarlet R, .025 gm is reached. At this concentration, the crystals are very long needles on 102. Crystals up to an inch in length, for a width of perhaps, less than a millimetre, have been obtained. On these, there is a new development in that the 100 planes are now growing bigger so as nearly to equal 102. This is a fairly common phenomenon with other dye impurities too, but is not sufficiently constant in character to enable one to set up a standard as with the 011 and 102 effects. At a concentration of .03 gm dye, strange and fantastic shapes are developed, due, probably, to the striving for mastery of such different planes as 100, 011 and 102 with, perhaps, some effect due to large colloid particles and changes of a physical description in the nature of the solution in the presence of relatively immense quantities of impurity. In this respect, although there are many points of resemblance between the effects of the different dyes, each impurity, at *high* concentrations is practically a law unto itself. Among the numerous extravagant shapes developed may be mentioned the occurrence of a form such as {102}, which geometrically possesses four equivalent faces, in the shape of a thin plate on one pair of its faces, the other two merely existing as narrow boundary faces; again, one set of crystals consisted almost entirely of prisms of four faces which were definitely proved to be made up of two parallel faces (out of four) of the form {011} and two parallel faces of the form {102} (also out of four). The common occurrence of such types of behaviour in crystals in the early days of crystallography would have rendered the science almost impossible.

#### The Effect of Ponceau 2R.

The sequence of effects with this dye proceeds on somewhat similar lines to the foregoing (Wool Scarlet R). There is little doubt that whatever it is that causes the change-over from the 011 to the 102 effects, it is also in operation with Ponceau 2R and dyes related in type.

But there is one important difference between this and the sequence just described. This is the persistence, throughout, of a marked effect on 100 simultaneously with any other effect. In the early stage, with .002 gm

dye, we have the standard on 011, so that Ponceau 2R is rather stronger in this respect than Wool Scarlet R. The crystals at this stage are identical in habit with those modified with .0025 gm of the latter dye, 100 filling the terminations of the standard prism.

As the quantity of Ponceau 2R is increased, there is the same lengthening of the prism, but 100 continues to fill the terminations.

Ultimately, the 102 tendency begins to be felt but even when what may be regarded as the standard for 102 is reached, at .005 gm dye, there are good 100 faces running parallel to the 102 prisms, fig. 5b. In this respect the effect is different from that of Wool Scarlet R for with the latter, the 100 planes hereabouts have disappeared from the crystals.

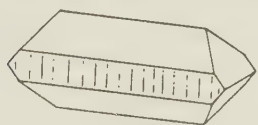


Fig. 5b. Standard-102, with accompanying 100 effect.



Fig. 6. Flat needles on 100, extended //  $b$ ; effect of Ponceau 2R, etc.

Further increase in dye-concentration tends to elongate the 102 prism but the 100 planes are getting more and more important and while with .02 gm, the planes 102 and 100 are equal, with .03 gm, the 100 planes are definitely predominant. The crystals then grow as bunches of long, flat, prisms on 100, elongated on the  $b$  axis with 102 merely bevelling the upper and lower edges, fig. 6.

The dye Solochrome Violet R follows the identical sequence of Ponceau 2R and so does Acid Bordeaux B in the higher concentrations from .02 gm upwards. The Wool Scarlet R sequence is much the commoner, however.

#### Other Variations of the 011—102 sequence.

The majority of dyes will be found in one or the other of the two types just described. With these it takes from two to three times the quantity of dye to produce the 102 effect as for the 011 effect. There are a number of dyes which, while resembling the two examples described, differ in the size of the gap, so to speak, between the two effects.

Thus, Solochrome Black PV has, as values for the two standards, .0025 gm for st.—011 and .003 gm for st.—102. With the same dye, .002 gm shows only the earliest stage of the effect and .005 gm gives long "prisms" on 102. Many other dyes have similarly a very small gap between the two standards. On the other hand, a number of dyes show the

opposite tendency and need a high concentration before the 102 effect begins to assume prominence. Typical examples are Brilliant Lanafuchsine 2 G, which takes 15 times the amount of dye to give the 102 standard as for the 011, and Azoeosine G, which needs 10 times the quantity.

Situated even more on the extreme than the few cases just cited are a number of dye-molecules which do not at any stage show 011 greater than 102. The effect begins with a slight improvement of 102 on crystals of nearly ordinary habit and as the quantity of dye is increased, we get the standard for 102. Subsequent increase in the quantity of impurity only exaggerates the importance of 102. All the dyes of the dis-azo types are of this kind. They are, in general, about twice the size of the average molecule of the Ponceau 2R or Wool Scarlet R classes. Examples which may be quoted are Trypan Blue, Diamine Sky Blue A or FF, Congo Red and Corinth, Chlorazol Fast Orange D, Brilliant Congo R and many others. A few smaller dyes, related more, in size, to the Ponceau 2R type, also resemble this class of big dyes in never at any stage having 011 > 102. These are to be regarded, as will be seen in the discussion, as examples where the gap, already described, between the 011 and 102 standards has completely closed up. Reasons for this view will be given later. At the opposite extreme are a number of dyes which do not appear in any circumstances whatever, to exert any great influence over 102. Consequently, while the standard for 011 is readily reached, no amount of dye, even up to quite high values, ever gives us the standard prism on 102, nor even shows signs of nearing the point of change described under Wool Scarlet R.

These are all dyes of a simple type, and with a "thin" configuration, such as Methyl Orange, Resorcinol Yellow, Metanil Yellow, Orange IV, Indian Yellow, with a few others, such as Crumpsall Yellow, Solochrome Red B and Azofuchsine G. In all the latter, the interesting feature is that, stripped of one  $-SO_3Na$  or  $-COONa$  group, other dyes are formed from them and each one will then be capable of giving both the 011 and the 102 effects. The effect of the added  $-SO_3Na$  group, in destroying the tendency to promote the 102 effect on increasing the strength of the dye in solution, is dealt with later in the discussion.

All data connected with the standards on 011 and 102, together with information about the ease with which the former is changed to the latter, are included in tables 1 to 3. There are, too, a number of observations which do not come under these heads and yet which are worthy of recording. These deal with idiosyncracies of particular dye-molecules. They are given in the next portion.



### Minor Deviations of certain Dye-Molecules from the Types described.

The large majority of dyes having both 011 and 102 effects are of the Wool Scarlet R type. Three dyes follow the Ponceau 2R type, viz. Acid Magenta, Solochrome Violet R and Fast Orange O. Among the dyes which are relatively slow in the incidence of the 102 effect are, besides Azoeosine G, Brilliant Lanafuchsine 2G, Chromotrope 8B, Lissamine Red 6B, Chromotrope 6B, Naphthol Red S, Orange I. Similar to Solochrome Black PV, which has a remarkably rapid change-over from the 011 to the 102 effect, are Solochrome Dark Blue BS, Azo Red A, Azogrenadine L, Alizarin Red S, Brilliant Croceine 9B, Acid Brown R and Naphthaline Black 12B. The dyes of the lesser kind which mimic the behaviour of the large dis-azo dyes are Solochrome Black A and Solochrome Black W. D. F. A., Solochrome Green NS and Chromotrope 10B. Although Azogrenadine L is classified, as given, with the dyes possessing a relatively rapid change from 011 to 102, it resembles, in other respects, Ponceau 2R, since there is an accompanying 100 effect throughout all the other changes. Actually, the standard for 011 is difficult to estimate on this account and, with a value rather less than the standard of 011, the crystals are splendid tablets on 100, with 011 rather less and 102 present. Other conditions which cause the formation of tablets on 100 are: with Chromotrope 2B, about .005 gm to two gm  $KClO_4$ , fig. 8; .05 Azoeosine G to same quantity, .02 Solochrome Red B, or .20 Crumpsall Yellow to same. In addition, certain mixtures of dyes, e. g., to 2 gm salt, any of the following: .01 gm Quinoline Yellow with .02 gm Palatine Red A; .01 gm Quinoline Yellow with .01 Orange R; .01 Methyl Orange with .01 Orange R; Indian Yellow gives dendrites which are found to consist of prisms on 011, standing upon a large tablet on 100 as a base. Tablets on 100, very much elongated on the *b* axis are formed by higher concentrations of some dyes. Ponceau 2R has been described; the same result is got by using .03 gm (Jute) Scarlet R or Acid Bordeaux B.

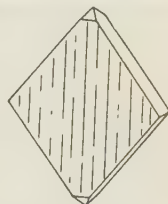


Fig. 8.  $KClO_4$  with Chromotrope 2B (2.0 gm to .005 dye).

### Other Features.

Some dyes have, at all concentrations, well marked effects on both 011 and 102. It is not easy to distinguish a standard for either effect but 011 is definitely predominant at some low concentration and 102 at some higher. At all times, crystals grown with such dyes present, usually show basic prisms on one form with numerous lesser prisms, developed later, growing on the other form. Orange II plate 3, Archil Substitute and Fast Acid Magenta B are examples of such.

While in almost all cases so far described, the 100 faces are striated vertically, in contradistinction to  $KMnO_4$ , whose 100 faces are always striated horizontally, one or two dyes always give 100 faces on  $KClO_4$  with horizontal striations. Such are Azogrenadine L and Solochrome Red B. It is immaterial what other faces are predominant; e. g. Azogrenadine L has horizontally striated 100 faces whether 100, 011 or 102 is the predominant form. In one case, Solochrome Violet R, the 100 faces, whether 011 or 102 be the major form, is free from striations and highly plane, while with Acid Magenta, the 100 face is replaced by large pyramids of intermediate indices (i. e. higher than ordinary but somewhat below the usual type of "vicinal" indices). This is interesting because as a rule, it is the 011 faces which are replaced by such groups. In one instance, of the latter, the face measured corresponded with indices 076, plate 6. With dyes having the Methyl Orange type of effect, the 011 and 100 faces may be quite free from striations or hillocks even when the effect is rather greater than standard.

Quinoline Yellow does not follow the rule in any respect. With lower concentrations, 100 and 110 are somewhat predominant, with 102, 011 and 001 all about equal, and less than the first named. With higher concentrations, wonderful dendritic growths are the rule. These are not usually of the ordinary kind, formed by parallel or rectangular branching, but often the crystal will change its direction of maximum growth, e. g. from zone-axis [110] to zone axis [110]. As it repeats this performance many times, the dendrite-arms appear quite zig-zag, although the whole length of the arm, and even all the other arms taken together, may be one continuous single crystal (plate 4).



Fig. 7.  $KClO_4$  with Orange R; beyond standard on 102.

Some of the strongest warping of surfaces ever observed by the author were regularly found when Orange R was used in higher concentrations, say .01 to .02 gm to 2.0 gm  $KClO_4$ . Although at lower strengths than this, Orange R is practically normal (i. e. resembling, say, Wool Scarlet R.), at higher strengths, the effect on the three planes, 100, 011, 102 is practically equal. But while 100 is vertically striated, as usual, and the 102 planes are very plane, though interrupted by thin 100 bands, there is a very serious warping of the 011 faces and the nett result, as a rule, is to make the crystals quite unrecognisable.

### New Cleavages in $KClO_4$ Crystals.

In an earlier paper, a new and excellent cleavage on  $K_2SO_4$  crystals was noted. During the course of the present work, although little time could be devoted to a systematic search for physical properties, or their modification, (such as cleavage or pleochroism), it was found that a number of crystals, grown under conditions to be described, actually had acquired a new cleavage. The shape of  $KClO_4$  crystals, grown pure, is of such a kind that any really poor (called "imperfect") cleavage could not be traced. The mere changing of the habit to prisms on the 011 planes, i. e. parallel to the  $a$  axis, would serve to bring out such a poor cleavage if on 100. In the large majority of cases, there did not appear to

Table I. The effect on  $KClO_4$ —011.

Colour Index Number	Name of Dye	Standard- 011 (per 2.0 gm $KClO_4$ )	Colour Index Number	Name of Dye	Standard- 011 (per 2.0 gm $KClO_4$ )
146.	Indian Yellow . . .	.001 gm	442.	Methyl Orange . . .	.01 gm
	(.00075 gives {400})		438.	Metanil Yellow . . .	.01
175.	Acid Brown R . . .	.001 $\pm$	150.	Orange I . . . . .	.01
161.	Orange R . . . . .	.001 $\pm$	56.	Chromotrope 6B . .	.01
88.	Acid Bordeaux B. .	.0015	57.	Lissamine Red 6B .	.01 +
79.	Ponceau 2R . . . .	.002	313.	Brilliant Croceine 9B	.015
188.	Chromotrope 8B . .	.002	66.	Azofuchsine B . . .	.02
76.	Wool Scarlet R . .	.0025	31.	BrilliantLanafuchsine	
170.	Solochrome Black PV	.0025		2G . . . . .	.02
58.	Azogrenadine L . .	.003	692.	Acid Fuchsine . . .	.02
	(.002 gives {400})		54.	Guinea Red SDG . .	.02
151.	Orange II . . . . .	.003 $\pm$	252.	Croceine Scarlet 3B .	.02
80.	Ponceau 3R . . . .	.004	148.	Resorcin Yellow . .	.02
	(.003 gives {400})		143.	Orange IV . . . . .	.02
182.	Fast Red Extra . .	.004	157.	EriochromePhosphine	
26.	Ponceau 4GB . . .	.004		R . . . . .	.02
	to	.005	85.	Palatine Red A . .	.02
28.	Ponceau 2G . . . .	.005	216.	Solochrome Red B .	.025
169.	Solochrome Violet R	.005		(with .02, 100 = 011)	
159.	Fast Orange O . . .	.005	205.	Ponceau 3R . . . .	.03
74.	(Jute) Scarlet R . .	.005	202.	Solochrome Dark Blue	
114.	Azoeosine G . . . .	.005		BS . . . . .	.03
1034.	Alizarin Red S . . .	.005	181.	Azo Red A . . . . .	.04
45.	Chromotrope 2B . .	.005	77.	Palatine Scarlet A .	.05
	(with 100 > 011)		91.	Palatine Scarlet 3R	.05
184.	Naphthol Red S . .	.005	124.	Chromazone Red A .	.05 —
246.	Naphthalene Black		197.	Crumpsall Yellow . .	.05 +
	12B . . . . .	.005	29.	Chromotrope 2R . .	.06
153.	Azofuchsine G . . .	.0075	16.	Acid (Fast) Yellow .	.08 +
53.	Lissamine Violet 2R	.008	34.	Azo Orseille R . . .	.10
	to	.01	30.	Fast Acid Magenta B	.15
1049.	Alizarin Black S . .	.01	183.	Croceine Scarlet 3BX	.15

be such a parting or cleavage. With Methyl Orange, Resorcinol Yellow, or Orange IV, excellent cleavages were developed, equal to the 001 cleavage — usually described as perfect, when the standard quantity of dye was used. The cleavage with these was actually more ready than the 110 cleavage on the same crystals. With Orange I, at the standard concentration, a ready cleavage is developed though this is not quite so good as the 110 cleavage and consequently, the cleavage is better performed by applying the knife vertically than horizontally (the latter gives the 110

cleavage). Poorish, though apparently repeatable cleavages have been noted also with Ponceau 2G, Azo eosine G and Fast Orange O.

Table II. The Effect on  $KClO_4$ —102.

Colour Index Number	Name of Dye	Standard-102 (per 2.0 gm $KClO_4$ )	Colour Index Number	Name of Dye	Standard-102 (per 2.0 gm $KClO_4$ )
456.	Brilliant Congo R . .	.0004 gm	313.	Brilliant Croceine 9B	.03 gm
621.	Chlorazol Fast Orange		184.	Naphthol Red S . .	.04
	D . . . . .	.0003	202.	Solochrome Dark Blue	
624.	Diphenyl Citronine G	.0003		BS . . . . .	.04
370.	Congo Red . . . .	.0004	56.	Chromotrope 6B . .	.05
375.	Congo Corinth . . .	.0004	150.	Orange I. . . . .	.05
438.	Trypan Red . . . .	.0007	66.	Azofuchsine B . . .	.05
511.	Brilliant Azurine B.	.0007	144.	Azo eosine G . . . .	.05
865.	Nigrosine . . . . .	.001			to .06
477.	Trypan Blue . . . .	.001	53.	Lissamine Violet 2R	.05
443.	Coomassie Milling				to .06
	Scarlet G . . . . .	.001	57.	Lissamine Red 6B .	.06
280.	Biebrich Scarlet . .	.0015	181.	Azo Red A . . . . .	.06
175.	Acid Brown R . . .	.0015	54.	Guinea Red SDG . .	.07
284.	Orseilline BB. . . .	.0015	85.	Palatine Red A . .	.09
88.	Acid Bordeaux B. .	.0025	692.	Acid Fuchsine . . .	.10
170.	Solochrome Black PV	.003	91.	Palatine Scarlet 3R .	.15
161.	Orange R . . . . .	.003	16.	Acid (Fast) Yellow .	.20 —
204.	Solochrome Black A	.004	29.	Chromotrope 2R . .	.20 —
58.	Azogrenadine L . .	.004	34.	Azo Orseille R . . .	.22
79.	Ponceau 2R . . . . .	.005	77.	Palatine Scarlet A .	.25
1034.	Alizarin Red S . . .	.006	31.	Brilliant Lanafuchsine	
246.	Naphthalene Black			2G . . . . .	.30
	12B . . . . .	.006			
203.	Solochrome Black				
	WDFA . . . . .	.0075			
74.	(Jute) Scarlet R . .	.008			
76.	Wool Scarlet R . . .	.0085			
80.	Ponceau 3R . . . . .	.008			
182.	Fast Red Extra . .	.01 —			
90.	Chromotrope 10B . .	.01			
188.	Chromotrope 8B . .	.01			
159.	Fast Orange O . . .	.01			
151.	Orange II . . . . .	.01 ±			
169.	Solochrome Violet R	.01			
		to .015			
45.	Chromotrope 2B . .	.02 ±			
28.	Ponceau 2G . . . . .	.02			
1019.	Alizarin Black S . .	.02			
99.	Solochrome Green NS	.03			

Not soluble enough to give standard on 102 are:

30. Fast Acid Magenta B  
183. Croceine Scarlet 3BX

102 never predominates with the following dyes:

142, Methyl Orange; 138, Metanil Yellow; 143, Orange IV; 146, Indian Yellow G; 148, Resorcin Yellow; 216, Solochrome Red B; 153, Azofuchsine G; 197, Crumpsall Yellow; 157, Eriochrome Phosphine R; 176, Roccelline; 205, Ponceau 3R; 26, Ponceau 4GB (except at .02 with cooling); 252, Croceine Scarlet 3B (doubtful).





The natural barium sulphate has a cleavage on 040 though this is not noted with the permanganates or perchlorates. At all events, such a 040 cleavage may be vestigial in  $KClO_4$  since the long prisms on 102, which are ideally developed to detect it, very often part, leaving plane, polished surfaces parallel to 040. The capacity to develop the good 100 cleavage is not necessarily connected with strong enhancement of 100 since three dyes with this property, Solochrome Red B, Azogrenadine L and Crumpsall Yellow do not induce any cleavage on 100.

### The Addition of Alcohol, Glycerine, etc., on the Effects.

Some experiments were carried out with a little of one of the above substances present at the same time as the dye. There are two possible ways in which they can influence the course of the reactions already tabled elsewhere, viz, by interfering directly at the crystal surface, in which case, the 041 (or 102) effect of the dye concerned will be strengthened (or weakened), or they may, by their presence in solution, inhibit the molecular change which lies at the back of the 041—102 transformation and so cause the persistence of the 041 effect with concentrations of dye which would usually give the 102 effect. Although there is no constant rule with all dyes, as might be expected from the great diversity of structure shown by them (e. g. presence of *OH* groups, etc.), there seems no doubt that both alcohol and glycerine do have at times a notable influence on the proceedings. Thus, the 041—102 change has been thrown back (towards 041) in the case of crystals grown in the presence of .01 Wool Scarlet R, .004 Solochrome Black PV, .025 Ponceau 2 G and .003 Acid Bordeaux B. In the second and last of these, an effect near the 102 standard is changed so that there is scarcely any effect at all. The effect of .01 Orange R is also backened. In this case, the warped crystals, characteristic of growth in the presence of this quantity of Orange R are replaced by needles on 102, which are given when about .005 of the same dye are present. The early stage in which 041 is predominant is also thrown back, e. g. with .003 Ponceau 2 R and with .008 Ponceau 2 G.

With .04 Methyl Orange, however, it is doubtful if any alteration of the dye-effect is detectable. Two dyes, which produce the 102 effect only, gave varying results. Diamine Sky Blue appeared to have its influence lessened while Biebrich Scarlet apparently suffered no change. Cane sugar in place of the glycerine, etc., had no effect.

### Presence of Two Dyes Simultaneously in the Solution.

Although the precise significance of the following results cannot be stated, they are included as a record of observations made. When two dyes, A and B, each with its own influence on the growing crystals, are added together, the following possibilities might be expected.

Where the two effects, A and B are similar and the structures are not such as would be expected to lead to mutual obstruction at the growing surface, the two effects might superimpose. This has been found to occur with two dyes each showing an effect rather below standard on 041. The result would then be, say, crystals well over standard-041. Actually, most of the "straightforward" dyes, i. e. those possessing powers to influence both 041 and 102 at different concentrations, have this

additive property. What is most strange, however, is that if effects A and B are both, say, rather over standard for 011, the resultant may well be an effect of about standard 102. Whatever the structural change in the dye molecule, which lies at the root of the 011—102 change with increase in concentration of the dye, it is important to know that many dyes are affected in the same way by the presence of the appropriate amount of another, similar type of dye. Examples of the latter are given by .003 Wool Scarlet R with .003 Acid Bordeaux B, .007 Wool Scarlet R with .003 Orange II, .006 Wool Scarlet R with .02 Guinea Red SDG, .007 Wool Scarlet R with .01 Orange I, .007 Wool Scarlet R with .005 Alizarin Red S, .004 Acid Bordeaux B with .01 Quinoline Yellow, .005 Ponceau 2G with .005 Fast Red Extra.

The most sensitive portion of the scale of habit-changes is that region extending from the standard for 102 back through the varying 011 effects down to zero-effect. This is where most changes brought about by various added influences are to be noted. When an effect is caused by a concentration of dye, much greater than that needed to give the standard on 102, other dye-molecules, unless at a high concentration do not cause much obvious difference.

In the following results, the addition of a second dye has made little difference, the effect being substantially that of the first named:—.01 W. Scarlet R with .03 Palatine Red A, or with .02 P. Red A; .025 (or .035) W. Scarlet R with .02 P. Red A; .0075 (or .008 or .0085) W. Scarlet R with .02 P. Red A; .004 W. Scarlet R with .05 Naphthol Green; .006 W. Scarlet R with .05 Chromotrope 2R; .006 W. Scarlet R with .015 Azofuchsine G; .02 Palatine Red A with .004 W. Scarlet R; .01 Methyl Orange with .004 W. Scarlet R; .02 W. Scarlet R with .01 Methyl Orange; .01 Orange R with .01 W. Scarlet R; .01 Orange II with .004 W. Scarlet R; .02 Orange R with .01 Acid Bordeaux B; .01 Orange R with .01 Chromotrope 2B; .005 Chromotrope 2B with .001 Orange R; .01 Methyl Orange with .02 Palatine Red A; .02 Solochrome Red B with .002 Ponceau 2R; .02 Ponceau 2R with .02 Solochrome Red B; .05 Azoc eosine G with .005 Chromotrope 2B; .01 Metanil Yellow with .01 Quinoline Yellow. In the next two cases, the effects are each strong (over standard) on 011 but the addition only serves to increase the preponderance of 011, there being no attempt to change over to the 102 effect:—.007 W. Scarlet R with .003 Roccelline; .007 W. Scarlet R with .01 Ponceau 4GB. Although it seems probable that, many times, the dyes will be exerting opposing influences at the same time, if one of these is very weak compared with the other, its influence will remain undetected.

In one instance however, a good example of this opposing was found. With .01 Methyl Orange and .015 Wool Scarlet R, the two influences are present together and practically balance. The crystals resemble wide prisms on 102 (the W. Scarlet R effect) with very deep grooves parallel to the  $a$  axis and caused by the presence of large and frequently repeated 011 planes. The areas of 102 and 011 portions, summed up, are about equal.

A few examples remain where the two dyes produce an effect which does not appear to resemble either of the two effects independently.

Thus, .01 Quinoline Yellow with .02 Palatine Red A gives flats on 100; .01 Quinoline Yellow with .01 Orange R gives flats on 100 very much elongated on the  $b$  axis, fig. 6; .01 Orange R with .02 Palatine Red A gives crystals elongated on the  $b$  axis as in the previous example but with 102 nearly equal in development to 100. In none of these cases could the result be predicted from the effects of the single dyes acting by themselves.

One interesting sideline was tried and the result thought to be worth mentioning:—if the  $KClO_4$  solution be first grown with .004 Wool Scarlet R present, we get the usual elongated crystals due to the 011 faces being predominant (and over standard); at this stage, a further .01 gm of the same dye is gently dissolved in the solution with a minimum of disturbance so that there is sufficient dye present to give long needles on 102. Actually, however, once the crystals have started to grow as long needles on 011, no amount of dye will be able to counteract the early advantage of 011 and subsequent deposition seems to be on 011. The only 102 prisms are those starting from new nuclei.

#### A Summary of the Effects of the $RO_3$ and $RO_4$ ions.

The effects of the inorganic ions on the crystal habit of  $KClO_4$  are very similar to those described for  $KMnO_4$ . With the latter, the  $Cr_2O_7^{''}$  ion has a unique effect, in modifying the 001 planes very strongly. This is, too, the result with  $KClO_4$ . Most of the other effects on  $KMnO_4$  are



Fig. 9.

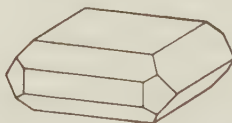


Fig. 10.

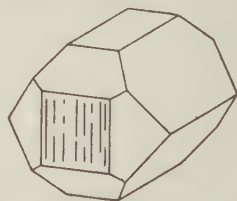


Fig. 11.

Fig. 9. The effect of the  $Cr_2O_7$  ion on  $KClO_4$  crystals. (ident.  $KMnO_4$ ).

Fig. 10.  $KClO_4$ ; the less potent ions:— $NO_3$ ,  $HPO_4$ ,  $HAsO_4$ ,  $H_2AsO_4$ ,  $S_2O_3$ , etc.

Fig. 11.  $KClO_4$  with  $CO_3$ ,  $SO_4$  etc.

concerned with enhancement of 011, 100 and 102. These, also, are the faces affected on  $KClO_4$ , though a comparison of the diagrams (figs 10 and 11) in this, and the earlier paper, will show that there is not absolute identity of effect for any ion in the two cases except with  $Cr_2O_7^{''}$ . A number of ions give the crystals the appearance presented by  $KMnO_4$  in the



presence of the  $S_2O_6^{''}$  ion (q. v.). These include the following ions:— $NO_3'$ ,  $HPO_4''$ ,  $HAsO_4''$ ,  $H_2AsO_4'$ ,  $S_2O_3''$ , etc. (fig. 10); a few stronger ions give a value practically equal to what is described in the present paper as standard-011, e. g.  $SO_4''$ ,  $SeO_4''$ ,  $CO_3''$  (fig. 11). The particularly strong effect on the 100 planes of  $KMnO_4$  by the  $H_2PO_4'$  ion has not been found to have any parallel with  $KClO_4$  crystals. With ammonium-molybdate, the crystals resemble cubic pyritohedra, 110, 102 and 011 being equally developed.

### III. Significance of the Observations.

Among the various conclusions which might be drawn from a perusal of the foregoing data, those connected with the change-over from the 011 to the 102 effect can be considered first as they involve a new conception, in the study of crystal surface-action, which has not cropped up in any work so far studied, by the author or anyone else.

From table 3, it will be seen that there are three classes of dye-molecule:—(1), those which have the 102 effect only, or, if accompanied by the 011 effect, the latter is well subordinate; (2), a large majority of dyes which induce the 011 effect at a lower concentration and a 102 effect at some higher concentration and (3), a certain number of dyes belonging to two kinds, which do not appear to be able to exercise the 102 effect to any great extent. The latter two kinds will be described later. The key to the problem seems to be the behaviour of the dyes of the first type. All the dyes of very large configurations, such as Brilliant Congo R, Diamine Sky Blue, Trypan Red, Diphenyl Citronine G, Nigrosine etc. etc., can only produce the 102 effect. As the concentration of one of these dyes is lowered, it does not pass through a stage where 011 is predominant but the 102-enhancing power is gradually lost and there is a transition from a 102 "prism" to a crystal resembling the normal type. At an early stage in the research, the obvious rule appeared to be that there were two sorts, those that enhanced 011 and those that did likewise with 102. All the smaller dye-molecules were put in the former class and the larger ones in the latter. After a time, the property of these smaller molecules to emulate the bigger ones, at a higher concentration, was discovered and it was thought possible that the mechanism involved whereby a smaller dye-molecule took over the properties of a bigger one was that of association, — a kind of polymerisation of two (or some other low value) molecules to produce a bigger one which resembled the bigger molecules in this particular property. There is possible, with many dyes, a higher state of polymerisation resulting in the production of large colloidal particles. While it is not possible to state with any

accuracy what the degree of association will be here, *two* would seem to be a likely number, as this would bring the large majority of smaller dyes to the dimensions of the larger ones having only the 102 effect.

Some dyes of intermediate size, like Croceine Scarlet 3B and Brilliant Croceine 9B, are capable of producing the effect in which 011 predominates over 102, like the majority of the lesser dyes (which are about two thirds the size of these two named), but with such large molecules it is probable that the 102 effect supervenes very rapidly. It is interesting to note, however, that the maximum size of dye molecule which can exercise the 011 effect is that of the lesser or unsymmetrical dis-azo dye group, in which the two above mentioned dyes occur. Many others of this type, including Biebrich Scarlet<sup>1)</sup> and Orseilline BB are associated with the large molecules in that only the 102 effect is possible. The difference in behaviour between dyes of about the same size such as Croceine Scarlet 3B and Biebrich Scarlet may rest in a differing power of the molecule to associate. On this assumption, Orseilline BB and Biebrich Scarlet would tend to form at all times the double molecules which can only produce the 102 effect, while if Croceine Scarlet 3B were less ready to polymerise, there would be a small range of values of concentration where 011 would predominate. Actually, in the case of Orseilline BB, although the 102 effect always preponderates, there is also a strong 011 effect at the lower concentrations which may be due to the presence of a certain proportion of single molecules. For it should be remembered that even if the single and double molecules were present in equal proportions, it would not follow that the two effects (assumed to be produced by the two kinds) were exactly balancing. Hence there may be some of the one kind of particle in the solution even when the effect would indicate the large preponderance of the other. Croceine Scarlet 3B has a 011 effect which is somewhat difficult to assess on account of the very strong tendency to form dendritic growths. It does pass through a stage when 011 predominates sufficiently to give a standard but at over twice this concentration, the effect, though even more dendritic, is still on 011. There is always a good 102 effect showing itself in the large 102 faces at the ends of the crystal but it is impossible to go further than about two to three times the 011 standard concentration because the dendrites be-

---

1) In the paper contributed by the author to the Symposium on Ideal and Real Crystals (Z. Kristallogr. 89 (1934) 234), a photograph was by an error described as of  $KClO_4$  with Biebrich Scarlet. The error was discovered too late to rectify at the time but the dye in question was Azofuchsine B. As seen in the present paper, Biebrich Scarlet has only the 102 effect.

come more and more fragile and cannot be mounted on the wax to measure. There may or may not be a stage at which the 102 effect predominates; it is impossible to decide. So far as concerns the bigger dyes, belonging, in general, to the symmetrical dis-azo group. (di-azotised benzidine, dianisidine etc.), it may be said that they invariably give the 102 effect. If these molecules should be single when in solution in water (plus  $KClO_4$ ) then they will fix for us dimensions at which the 102 effect will supervene. They themselves probably polymerise too, but in a way that produces large colloidal ions, (they are much more prone to yield dendritic crystals of  $KClO_4$  when present in the solution than members of the smaller kinds). As there does not appear to be much evidence, from other fields, of a limited polymerisation such as described here, it would perhaps be better at this stage to give any other evidence which might support this view of the process. The best remaining evidence seems to lie in the great differences found in the ratios of the quantities needed to give the 102 and 011 effects. For if we allow that the molecules can associate in this manner, it is obvious that, as there are a large number of differing configurations, even with molecules of approximately the same size, there will be differing powers to associate. The readiness to change over from the 011 to the 102 effect would then be a measure of the power to associate. As seen in table 3, there is a considerable difference between the two ends of the table. Not only is this the case, but a more intimate perusal of the subject will show that, in general, there is a connection between ease of change-over to the 102 effect and the complexity (presence of many substituent groups) of the simpler molecule. It is impossible that the rule should be followed without many reservations as, with such diverse groups as  $OH$ ,  $SO_3Na$ ,  $COOH$ ,  $HN\cdot COCH_3$  and  $CHO$ , one would scarcely expect this to be the case. But as a basic rule, it may be stated that, the more extra groups are added to a given molecule, and the sooner it will change over to the 102 effect on increasing the concentration.

Figure 1 gives one good sequence of related dye-molecules which illustrates this principle. Lack of space compels the omission of other such series but in figure 2, the few dyes among the lesser molecules which always have the 102 effect are shown. These fall naturally in their place at the head of table III.

They may be regarded as having a value, in table III of something less than unity, i. e. they always, in solution, polymerise to the double molecule. It will be seen that they, (Solochrome Green NS, Solochrome Black A, Solochrome Black WDFA), are all relatively rich in extra groups. By taking away the  $NO_2$  group adjacent (peri) to the sulphonate

group of the two latter, a dye, Solochrome Dark Blue BS is obtained which, though readily changing over to the 102 effect, as shown by the value 1.30 for the ratio of the two standard quantities, does begin with an effect on 044. Similarly, if the "benzene" ring occurring in the first-

named dye be stripped of its  $OH$  and  $NO_2$  groups, we get Fast Acid Magenta B; this latter differs from the former in having a 044 effect in the early stages. There is a similar increase in the 102-enhancing tendency with addition of groups in the change from Orange II to Orange R (by addition of a  $CH_3$  group) or to Fast Orange O (by addition of an  $NO_2$  group). Similar changes occur in changing from Solochrome Violet R to Solochrome Black PV (by addition of a second  $OH$  group), from Roccelline

to Fast Red Extra, and from Azoeosine G to Azofuchsine B and to (Jute) Scarlet R. On the other hand, there are examples where quite a small group will cause a disproportion-

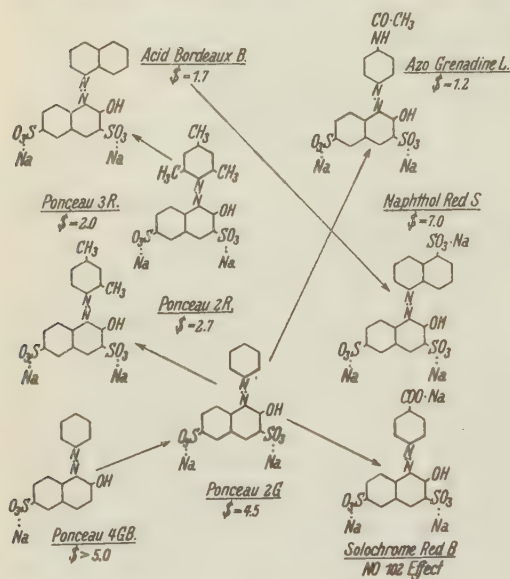


Figure 1.

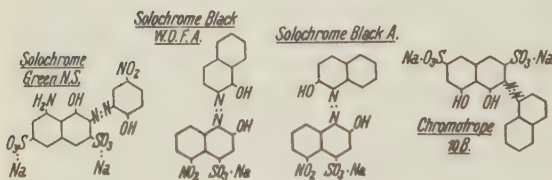


Figure 2.

portionate change in the properties of the molecule. Thus, the  $OH$  group is often involved in changes which are difficult to reconcile, the one with the other. In the cases below, addition of  $OH$  causes the 102-enhancing property of the molecule to decrease:—Azo Red A to Chromotrope 8B, Guinea Red SDG to Chromotrope 6B (as compared always with the 044-enhancing property of the same dye-molecule). Opposed to these is the example of Palatine Red A to Chromotrope 10B, where the added  $OH$  seems to help in a striking increase in the 102-enhancing property. The greatest changes



due to any one group are probably those occasioned by the  $SO_3Na$  group. In one instance, addition of this group brings nearer the incidence of 102 (the case cited above,—Roccelline to Fast Red Extra); in most of the other examples noticed, the reverse is the case. When the new  $SO_3Na$  group is situated near the opposite end of the molecule from the other  $SO_3Na$  group, there is almost always a backening, judged from the point of view of 102. This happens, for example, when Azofuchsine B changes to Azofuchsine G, Acid Bordeaux B to Naphthol Red S, Chromotrope 10B to Chromotrope 8B, Ponceau 2G to Solochrome Red B (a  $COONa$  in place of an  $SO_3Na$ ), and (Jute) Scarlet R to Wool Scarlet R. The latter dye has an  $SO_3Na$  group in the 8-position; this is itself detrimental to a quick change from 011 to 102 effects as shown by the fact that dyes possessing such an  $SO_3Na$  group are either ineffective on 102, giving only the 011 effect throughout the whole range of concentrations, or else having a less tendency to produce the 102 effect than would be expected from other considerations. Two dyes, ineffective as for 102, are Crumpsall Yellow and Ponceau 3R (No. 205) and two which, on account of their size might have been expected to produce a stronger 102 effect than they actually do are Brilliant Croceine 9B and Croceine Scarlet 3B. All have the 8- $SO_3Na$  group. Others having this group are too ineffective altogether, for both 011 and 102, to assign any role:—Crystal Scarlet, Orange GG, Croceine Scarlet 3BX. There is, so far, one single exception to the rule, just stated, that an  $SO_3Na$  group, near the opposite end of the molecule from the other, lowers the relative tendency to give the 102 effect; this is seen in the change from Palatine Red A to Azo Red A.

These occasional exceptions are of interest in showing that the rules, as stated in the present work, are first approximations to the truth. Without the intimate knowledge of the organic chemist who has a wider field of experience to work upon, it is not possible to go further. Perhaps a close study of molecular shapes would indicate why the particular examples are exceptions; stated another way, why a number of similar configurations should all assist (or hinder) the kind of molecular association postulated in this work while one single example, apparently fairly similar to the others, should behave in an opposite manner. At all events, the view that association takes place must hold the field unless and until some other alternative is provided or unless positively ruled out by other observations.

One of the types of molecule which has little power to enhance 102 has just been disposed of. There remains the other type. Now in this, all are of a small or "thin" configuration, such as Methyl Orange, Metanil

Yellow and Resorcin Yellow. It is not easy to say whether they owe their ineffectiveness towards 102 to their lack of the power to associate or whether, even if they associate to form double molecules, these are still below the dimensions needed to give the 102 effect. For two of these molecules would only be of the same order of size as a Ponceau 2R molecule, and in no case bigger than the single molecule of Brilliant Croceine 9B, which seems to be the upper limit for a dye to be able to cause the 011 effect.

So far, only the viewpoint of the impurity molecule has been taken.

The crystallographic standpoint is one of extreme difficulty. We are required to find why two faces, which have some features in common, should behave so differently to the same dye at different concentrations.

Association of molecules may be the secret on the one hand, but why, even if association were proved, should two fairly similar faces, such as 011 and 102, react in so different a manner? (they have in both cases, faces of the  $ClO_4'$  ion, i. e., oxygen-triangles nearly parallel to the growing surfaces). And in what respect should size be a determining feature, as it appears to be? It was pointed out in an earlier work that in the  $BaSO_4$  crystal-structure and consequently in the similar  $KMnO_4$  structure, the  $RO_4$  ions were so situated that they presented a tetrahedron face (oxygen-triangle) towards each of the following forms: — {102}, {011}, {100}. There might in each case be a slight tilt, but never of more than a few degrees. There is thus a similarity in the three forms which is probably related to the fact that the same three forms are modified by impurities which, while differing in some respect from each other, yet fall into a series related chemically, e. g. the  $RO_3$  and  $RO_4$  ions already dealt with in relation to the habit-changes on  $KMnO_4$  and the series of dyes studied in this and previous papers. The density of ions on the three different faces is not the same, however. If we take four ions of, say,  $ClO_4'$  in the structure, (there being four possible orientations), the oxygen-triangles will be approximately parallel to (100) and ( $\bar{1}00$ ), (two each); (011), ( $0\bar{1}1$ ), ( $01\bar{1}$ ), ( $0\bar{1}\bar{1}$ ), (two each) and (102), ( $\bar{1}02$ ), ( $10\bar{2}$ ), ( $\bar{1}0\bar{2}$ ), (one each). There are thus twice as many ions *with the particular orientation in the surface* in 100 and 011 planes as in 102 planes.

Whether this greater distance between almost identical ion-boundaries in the 102 surfaces is connected with the facts observed and recorded in the present work is not certain, but considered worthy of noting. At low concentrations 100 seems to benefit most; at intermediate concentrations, 011 and at high concentrations 102. The order of change is thus that of increasing distance between  $ClO_4$ -oxygen tri-

angles in the respective surfaces. The 100 effect is not so easily assigned a place in the scheme of things, however, since some dyes at high concentrations cause a strong effect on it (e. g. Az eosine G), while one or two dyes seem to favour 100 disproportionately (e. g. Chromotrope 2B and Indian Yellow G).

If we were to suppose that there were cracks or hollows in the different surfaces which could then be supposed to vary in size on the different faces, we should not derive any help in the elucidation of our problem. The molecule of, say, Diamine Sky Blue is between 30 and 40 Å. in length while the average smaller type is rather over half this figure. Nothing is known as to whether grooves of such dimensions exist in  $KClO_4$  crystals, and the keying over of such grooves, even if present, does not seem likely to hinder the growth of the face to the extent required. What is certain is that  $KClO_4$  is readily grown with a perfection of surface and interior sufficient to yield interference lines in a plate, (either cleaved or with grown 001 faces) in monochromatic light. This method will show us that with the shortest wavelength available, the 253  $\mu\mu$  resonance line of the mercury arc, the surfaces are truly plane to at least 500 Å. so that none of the major irregularities of growth, are necessarily present, blocks, mosaics and the grosser lineages to wit. Another point of interest is that of how the  $KClO_4$  effects compare with the effects of the same dyes with  $KClO_3$  and  $K_2SO_4$  crystals<sup>1) 2) 3)</sup>. The first striking feature of the  $KClO_4$ -011 results is that they are less intense (i. e. more dye is required in proportion) than the others. Thus, on an average of all the dyes used in the present paper, about twice as much dye is needed as for the standard effect on  $K_2SO_4$  and actually nine times as much as for the standard 011 effect of  $KClO_3$ . Although this is the case for the average, a number of dyes are of the same order of sensitiveness as the stronger effects on  $KClO_3$  crystals, e. g. Indian Yellow G, Roccelline and Acid Brown R.

The 102 effect on  $KClO_4$  is, as noted, on the average for all dyes which have both 011 and 102 effects, much weaker than the 011 effect but there are a few of the bigger molecules, such as Brilliant Congo R and the next half dozen at the head of table II, whose effects are comparable with the stronger  $KClO_3$ -011 effects. Allowing for this average disparity, we find that many of the rules derived from the earlier investigations still hold good. Thus, the weaker dyes, such as those pos-

1) Buckley, H. E., and W. Cocker, Z. Kristallogr. 85 (1933) 58.

2) Buckley, H. E., Z. Kristallogr. 88 (1934) 248.

3) Buckley, Z. Kristallogr. 88 (1934) 381.



sessing 8- $SO_3Na$  groups or other features of configuration unhelpful to the effects, are all weak, or totally ineffective up to the saturation point of the dye, e. g. Orange GG, Crystal Scarlet, Eosamine, etc. (ineffective) and Crumpsall Yellow, Croceine Scarlet 3BX, Fast Acid Magenta B, Solochrome Dark Blue BS etc. etc., (not very strong).

In the few experiments tried with dyes containing  $OH$  to ascertain the influence of alkali, it was found that there was a similar destruction of the effect with Orseilline BB, Chromotrope 6B and Chromotrope 10B. No others were tried. In the  $KClO_3$ -011 effect, there was found to be a certain sequence of potency for the dye-molecules and with  $K_2SO_4$ -010 there was a somewhat different sequence, although many of them occupied the same, or nearly the same position in the two tables. As an example of the differences found might be cited the case of all the dyes with a 1-azo, 4- $SO_3Na$  arrangement in a naphthalene ring (Acid Brown R, Solochrome Black A etc., which are reasonably strong on  $KClO_3$ -011 and invariably very poor with  $K_2SO_4$ -010; in the opposite sense are dyes of a thin configuration, as Methyl Orange and Metanil Yellow. As there are a number of such differences between the tables for  $KClO_3$ -011 and  $K_2SO_4$ -010, it is interesting to compare the table for  $KClO_4$ -011 with them. (An easy way to do this is to take the  $KClO_3$ -011 table as it stands, the figures in the  $K_2SO_4$ -010 table divided by two and those in the present table I by nine. This has the effect of equalizing the total quantities of dye-impurity used in the three cases.)

It is then found that the  $KClO_4$ -011 effects of dyes of the Chromotrope type (2B, 6B, 8B), resemble the  $K_2SO_4$ -010 effects as does that of Azofuchsine G and Fast Red Extra. Those of the dyes of the "thin" type, Metanil Yellow, Methyl Orange, etc., have effects resembling their  $KClO_3$ -011 effect (i. e. they are relatively not very powerful). So do Ponceau 3R, Palatine Red A, Pal. Scarlet A, Orange II, Lissamine Red 6B, Azofuchsine B, Naphthol Red S, Eriochrome Phosphine R, (Jute) Scarlet R, etc.

On the whole, there is a greater resemblance to the  $KClO_3$  effects but there is still insufficient data to draw accurate conclusions from. But there are very few examples of wide divergence between all three tables. Where those for  $KClO_3$  and  $K_2SO_4$  differ, those for  $KClO_4$  are usually in between the two, though possibly nearer the one than the other.

### Summary.

1. The relationship of  $KClO_4$  to  $KMnO_4$ , and to barytes, is discussed.  $KClO_4$ -crystals, grown in a pure aqueous solution, are tablets on {001} with {110}, {102} and {011} (rare). This is a common habit of barytes.



2. Modification of this habit by the inorganic ions proceeds on much the same lines as for  $KMnO_4$ , the faces selected being 011, 102 and 100 with most ions, and 001 by the  $Cr_2O_7^{''}$  ion alone. Though {110} is often modified on  $KMnO_4$ , this has not yet been done with  $KClO_4$ .

3. The large organic molecules, as exemplified in the numerous dyes, have very powerful effects on {102} and {011} of  $KClO_4$ . Without exception, the very large molecules, (Brilliant Congo R, Trypan Red etc.), influence only the 102 planes. In the large majority of dyes of intermediate size, (as Ponceau 2R, Wool Scarlet R, Chromotrope 6B, etc. etc.), the first effect is a strong enlargement of {011} and this is progressively replaced, or overwhelmed, by an increasing effect on 102. At high concentrations, therefore, all these lesser dyes have the same effect as the dyes of the large type do at all concentrations.

4. Two standards, for 011 and for 102, may be chosen, and every dye then has a factor which take us from the (lower) {011} concentration to the (higher) {102} concentration. This factor varies from dye to dye. It is less for the molecules with most groups appended to them.

5. A possible explanation of this dual effect is sought in some kind of association of the dye-ions, the lesser ones then simulating the larger.

6. An excellent new cleavage // 100 is developed by Methyl Orange, etc. During the progress of the present work, 616 separate crystallisations of  $KClO_4$ , pure and in the presence of the different impurities, were carried out under thermostatic control, chiefly at 23° C.

The Crystallography Department of the University of Manchester,  
Manchester, England, May 12<sup>th</sup>, 1935.

Received 19 May 1935.

---

# Untersuchungen über das Kristallgitter von Heteropolysäuren und deren Salzen.

## 1. Mitteilung.

### Das Gitter von Kieselwolframsäure, Borwolframsäure und Ammoniumborwolframat.

Von O. Kraus in München.

#### Einleitung.

Über das Gitter kristallisierter Heteropolyverbindungen ist nur wenig bekannt. Außer den grundlegenden theoretischen Untersuchungen L. Paulings<sup>1)</sup> über das Gitter und die mögliche Atomanordnung bei solchen Verbindungen liegen experimentelle Arbeiten von J. F. Keggin<sup>2)</sup>, R. Signer und H. Gross<sup>3)</sup>, A. G. Scroggie und G. L. Clark<sup>4)</sup> und endlich von J. L. Hoard<sup>5)</sup> vor. Nur letzterer beschäftigte sich mit dem konkreten Fall der hochhydratisierten Verbindungen der 12-Reihe, während die anderen Autoren als experimentelle Grundlagen für die Auffindung des Kristallgitters Debye-Aufnahmen als genügend erachteten, die mit teilweise entwässerten Kristallen hergestellt waren. Die vorliegende Arbeit steht vor allem in Zusammenhang mit den Untersuchungen von J. L. Hoard, der mit natürlichen Kristallen von Phosphormolybdänsäure und verwandten Verbindungen Drehspektrogramme und Laue-Aufnahmen hergestellt hat, um den Paulingschen Strukturvorschlag überprüfen zu können. Andererseits zeigen die Heteropolyverbindungen in kristalchemischer Hinsicht mancherlei Merkwürdigkeiten, so daß es wünschenswert erschien eine größere Anzahl jener Stoffe zu untersuchen, um die wichtigsten Gittertypen kennenzulernen und weiterhin zu der Frage der mannigfaltigen Isomorphieerscheinungen innerhalb dieser Stoffklasse Stellung zu nehmen. Zu diesem Zweck wurde eine Anzahl Verbindungen der 12-Reihe kristallographisch und röntgenographisch untersucht, also jener Reihe, deren Glieder Silicium, Phosphor oder Bor einerseits und Wolfram bzw. Molybdän andererseits im Verhältnis 1:12 enthalten.

#### I. Herstellung der Kristalle und Ermittlung des spezifischen Gewichts.

Die ziemlich beständigen tetragonalen Kristalle der Borwolframsäure  $B_2O_3 \cdot 24 WO_3 \cdot 66 H_2O$  wurden in größeren Individuen aus der wässrigen Lösung unter normalen Bedingungen erhalten. Bei den Kristallisationsversuchen an der Kieselwolframsäure zeigte sich, daß die von den älteren Autoren angegebenen Versuchsbedingungen keine allgemeine Gültigkeit

1) Pauling, L., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2868.

2) Keggin, J. F., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 75.

3) Signer, R., u. Gross, H., Helv. chim. acta **17** (1934) 1076.

4) Scroggie, A. G., u. Clark, G. L., Ref. Chem. Zbl. **1929** II 6.

5) Hoard, J. L., Z. Kristallogr. (A) **84** (1933) 217.

besitzen. Aus der wässerigen Lösung schieden sich nicht nur die gewünschten tetragonalen Kristalle des Hydrats mit  $31 H_2O$  aus, sondern auch die trigonalen Kristalle von der Zusammensetzung  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24 H_2O$ , die nach den Angaben in P. Groths Chemischer Krystallographie<sup>1)</sup> nur aus mineralsäurehaltigen Lösungen gewonnen werden können. Umgekehrt wurden aber tetragonale Kristalle auch in solchen Lösungen beobachtet. Beide Hydrate verwittern außerordentlich rasch. Bisweilen bildeten sich in mineralsäurehaltiger Lösung kleine pseudokubische Kristalle eines dritten Hydrats, die durch Schwere, Stabilität und ein hohes Lichtbrechungsvermögen auffielen. Sie gehören dem triklinen System an und sind wahrscheinlich mit den von A. Rosenheim und J. Jaenicke<sup>2)</sup> beschriebenen dünnen Prismen identisch, die sie als Niederschlag mittels rauchender Salzsäure aus konzentrierten Lösungen erzeugten. Über dieses Hydrat wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

Ammoniumborwolframat  $(NH_4)_5BW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$  erhält man durch Sättigen der freien Säure mit den berechneten Mengen von verdünntem Ammoniak und Abdunstenlassen der Lösung an trockener Luft. Die wasserhellen, sehr leicht verwitternden Kristalle zeigen den Habitus der freien Säure.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts stößt bei der Unbeständigkeit der Kristalle auf mannigfache Schwierigkeiten. Die Schwebemethode mit Clerici-Lösung ist nicht anwendbar, weil diese hochkonzentrierte Lösung den Kristallen sofort einen Teil ihres Wassers entzieht. Es blieb somit nur das Pyknometerverfahren. Als Füllflüssigkeit wurde Bromnaphthalin verwendet, das sich wegen seines erheblichen spezifischen Gewichts und der Eigenschaft, die Wasserabgabe der Kristalle hintanzuhalten, besonders eignet. Trotzdem sind die so bestimmten Gewichte wohl nur innerhalb gewisser Grenzen richtig, da leicht verwitternde Kristalle nur unvollkommen getrocknet werden können, wenn man bereits bei der Wägung einen Wasserverlust vermeiden will.

Für die äußerst unbeständigen Kristalle der Silicowolframsäure und des Ammoniumborwolframats haben wir ein besonderes Verfahren angewandt: Ein einzelner größerer Kristall wurde rasch von der Mutterlauge getrocknet und in Tetrachlorkohlenstoff gebracht, um die Verwitterung zu verhindern. Der nun unter dem Flüssigkeitsspiegel an einem Frauenhaar befestigte Kristall wurde im Tetrachlorkohlenstoff hängend gewogen und dann sein Eigengewicht festgestellt, nachdem das Glas

1) Groth, P., Chem. Krystallographie I (1906).

2) Rosenheim, A., u. Jaenicke, J., Z. anorg. allg. Chem. **101** (1917) 242.

entfernt war. Sobald sich Gewichtskonstanz einstellte, war die den Kristall benetzende Flüssigkeit verdampft. Ermittelt man dann sofort die Dichte der Flüssigkeit, so gibt diese Methode sehr genaue Werte.

## II. Röntgenographische Untersuchungen.

Wegen der erwähnten Unbeständigkeit der Kristalle ließen sich zunächst Laue-Aufnahmen und Drehspektrogramme nur in beschränktem Maße herstellen. Für Laue-Diagramme erwies sich die starke Adsorption der Wolframatome für die verwendete Strahlung als besonders ungünstig. Da sich die Kristalle der Kieselwolframsäure und des Ammoniumborwolframats schon nach wenigen Minuten mit der weißen Verwitterungsschicht einer niedrigeren Hydratstufe bedecken, stellte es sich als zweckmäßig heraus, sie für die Herstellung von Drehspektrogrammen zwischen zwei Deckgläschen in Vaseline einzubetten. In ähnlicher Weise wurde bei den Laue-Aufnahmen verfahren, weil diese eine Belichtungszeit bis zu 20 Stunden erforderten.

Tabelle I.

	(111):(1 $\bar{1}$ 1)	(111):(11 $\bar{1}$ )	c/a
$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$	70° 56'	69° 54'	1,011
$B_2O_3 \cdot 24 WO_3 \cdot 66 H_2O$	70° 47'	70°	1,010
$(NH_4)_5BW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$	70° 58'	69° 40'	1,016

Bei einer vergleichenden Betrachtung der Kristalle der drei untersuchten Verbindungen (Tab. I) erscheint die Isomorphie des Stoffpaares Silicowolframsäure—Borwolframsäure mit Rücksicht auf die unten angegebene Formel für die Borwolframsäure nicht auffallend, da die Zentralatome  $Si^{4+}$  und  $B^{3+}$  der Komplexionen mit ihrer gleichen Koordinationszahl und ähnlichem Radius einen wesentlichen Unterschied im Aufbau und den Dimensionen des Kristallgitters nicht bewirken können. Andererseits besteht aber zwischen den Kristallen der Borwolframsäure und ihrem Ammoniumsalz eine Ähnlichkeit von einem Grade, die bei der oberflächlichen Betrachtung der beiden Verbindungen nicht zu erwarten ist. Zur Klarstellung der Frage, wie weit diese Isomorphie strukturell begründet ist, haben wir zunächst die Elementarkörper der drei Verbindungen mittels Schwenkaufnahmen vermessen. Die Kristalle der Borwolframsäure eignen sich wegen ihrer Eigenschaft, sich an der Luft kaum zu verändern, außerdem zur Bestimmung der Identitätsabstände in den übrigen Hauptrichtungen der Kristalle. Die hier ermittelten Befunde bezüglich der Raumgruppenzugehörigkeit konnten wir nach Ver-



gleich mit den übrigen Filmen ohne weiteres auf die anderen Stoffe anwenden.

1. Borwolframsäure. Aus den Drehspektrogrammen ist ersichtlich, daß die bisher übliche Aufstellung der Kristalle geändert werden muß, weil der auf diese Aufstellung bezogene Elementarkörper basiszentriert ist. Die Flächen (111) der tetragonalen Bipyramide bekommen nun das Symbol (101). Die Gitterkonstanten

$$a = 12,83 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 18,38 \text{ \AA}$$

ergeben sich aus Reflexionen 200, 400, 600, 002, 004, 006, 008. Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis  $c/a = 1,433$ . Für die pseudokubischen Parameter

$$a' = a\sqrt{2} = 18,14 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 18,38 \text{ \AA}$$

wird das Achsenverhältnis in Übereinstimmung mit dem goniometrisch ermittelten  $c/a = 1,013$ . Auf das Volumen des einfach primitiven Elementarkörpers trifft ein (1,008) Molekül der Säure  $B_2O_3 \cdot 24 WO_3 \cdot 66 H_2O$  vom spez. Gewicht  $s = 3,78$ , bzw. 2 Moleküle, bezogen auf die der Silicowolframsäure entsprechende halbe Formel. Molekularvolumen  $MV = 3026$  bzw.  $1513 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ .

Die für diese Säure von verschiedenen Autoren angegebenen Formeln für die molekulare Einheit decken sich nicht im Hinblick auf die Zahl der Wassermoleküle. Bei Verbindungen mit hohem Wassergehalt ist die genaue Zahl oft nicht mit genügender Sicherheit anzugeben, weil Bruchteile von Prozentsen bereits einem ganzen Molekül entsprechen, Copaux<sup>1)</sup> fand 17,38% Wasser, entsprechend der Menge von 17,42%, die die oben angegebene Formel mit  $66 H_2O$  verlangt. Zwei von uns ausgeführte Wasserbestimmungen gaben im Mittel 17,33% Wasser. Wählt man dagegen als molekulare Einheit  $B_2O_3 \cdot 24 WO_3 \cdot 67 H_2O$ , oder wenn man die Darstellung wie bei der Silicowolframsäure vornimmt,  $H_5BW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$ , so sind 17,63  $H_2O$  gefordert, also 0,2% mehr. Dabei bleibt die Prozentzahl für  $B_2O_3$  gleich, jene für  $WO_3$  wird um etwa  $\frac{2}{10}\%$  kleiner, was innerhalb der Fehlergrenze liegt. Es fragt sich, ob der geringe Unterschied im Wassergehalt überhaupt noch analytisch erfaßbar ist angesichts der Tatsache, daß die Entwässerung von borsäurehaltigen Verbindungen offenbar nur unvollkommen durchzuführen ist. Nach Robiquet<sup>2)</sup> hält aus Borsäure dargestelltes Borsäureanhydrid immer einen kleinen Teil Wasser fest, der erst beim Glühen mit Kupferoxyd

1) Copaux, Ann. Chim. Physique (8) 17 (1909) 217.

2) Robiquet, Ann. Chim. Physique 17 (1821) 216.

entfernt werden kann. Andererseits wird angegeben, daß über dem Gebläse geschmolzene Borsäure nach dem Erkalten sehr rasch Wasser aufnimmt. Wenn auch der Borgehalt der Borwolframsäure gering ist, so können diese Unstimmigkeiten vielleicht doch von entscheidendem Einfluß sein. Daß der Borwolframsäure mit hoher Wahrscheinlichkeit die Formel  $H_5BW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$  zukommt, ergibt sich außerdem aus dem strukturellen Vergleich mit dem Ammoniumborwolframat.

Wir haben versucht, das Verfahren von Giebe-Scheibe zur Bestimmung der Klassenzugehörigkeit unserer Kristalle heranzuziehen. Da diese aber elektrisch leitend sind, war es nicht möglich, das Vorhandensein oder den Mangel eines Piezoeffekts nachzuweisen. Eine Laue-Aufnahme senkrecht (001) zeigte mit ziemlicher Sicherheit die Symmetrie  $D_{4h}$ . Mit Rücksicht auf die Ausbildung der Kristalle legen wir für die Bestimmung der Raumgruppe die Zugehörigkeit zur ditetragonal-dipyramidalen Klasse zugrunde. Obwohl diese Zuordnung nicht mit genügender Sicherheit möglich ist, so versuchten wir mit Hilfe folgender Tabelle von Parametern (in Å), die aus Schichtlinienabständen und Äquatorreflexionen abgeleitet sind, die Raumgruppenbestimmung vorzunehmen.

	beob.	ber.
$P_{[100]}$	12,83	—
$P_{[001]}$	18,38	—
$P_{[110]} = a\sqrt{2}$	18,12	18,14
$P_{[101]} = \sqrt{a^2 + c^2}$	22,41	22,40
$P_{[111]} = \sqrt{2a^2 + c^2}$	25,81	25,83

Es liegt also die Translationsgruppe  $\Gamma$  vor. Somit kommen die Raumgruppen  $D_{4h}^{17} - D_{4h}^{20}$  nicht in Betracht. Zur weiteren Abgrenzung ist die Kenntnis der Reflexionen von  $(h00)$ ,  $(00l)$ ,  $(hhl)$ ,  $(0kl)$  und  $(hk0)$  erforderlich. Es wurden gefunden:

002, 004, 006, 008; 200, 400, 600, 800;  
 310, 410, 510, 610, 710, 910,  $10 \cdot 1 \cdot 0$ ;  
 110, 220, 330, 440, 550;  
 011, 013, 015, 017, 022, 024, 026, 028, 033, 035, 044, 055;  
 114, 222, 224, 332, 334, 442, 444;  
 121, 122, 144, 151, 162, 181, 182, 191, 231, 232.

Die zugehörigen Gesetze lauten:

$(00l)$  und  $(h00)$  reflektieren nicht in den ungeraden Ordnungen. Ferner fehlen Reflexionen  $(0kl)$ , wobei » $k + l$  ungerade«, sowie  $(hhl)$ ,

wenn » $l$  ungerade«. Dagegen kommen alle Arten Reflexionen ( $h k 0$ ), worin » $h + k$  ungerade« sowie ( $0 k l$ ), mit » $k$  oder  $l$  ungerade« vor. Diese Gesetzmäßigkeiten lassen sich nur mit den Kriterien der Raumgruppe  $D_{4h}^6$  in Einklang bringen.

## 2. Ammoniumborwolframat. Die Gitterkonstanten

$$a = 12,80 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 18,40 \text{ \AA}$$

konnten aus drei Filmen  $[111](101)$ ,  $[100](101)$  und  $[110](001)$  abgeleitet werden. Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis  $c/a = 1,438$ . Die Dimensionen des doppelt primitiven, pseudokubischen Elementarkörpers sind

$$a' = 18,10 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 18,40 \text{ \AA}.$$

Das auf diese Konstanten bezogene Achsenverhältnis stimmt mit dem von Copaux angegebenen überein. Der Elementarbereich enthält  $2(1,996)$  Moleküle der Verbindung  $(NH_4)_5BW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$  bei einem Molekularvolumen von  $1507 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Für die Berechnung von  $Z$  wurde der experimentell bestimmte Wert  $s = 3,76$  verwendet. Raumgruppe wie bei Borwolframsäure.

3. Silicowolframsäure. Die Drehspektrogramme weisen auf das gleiche Kristallgitter wie bei den oben beschriebenen Verbindungen hin. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 12,98 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad c = 18,52 \text{ \AA}.$$

Daraus leitet sich das Achsenverhältnis  $c/a = 1,427$  ab. Die pseudokubische Aufstellung der Kristalle mit  $a' = a\sqrt{2} = 18,35 \text{ \AA}$  ergibt ein Achsenverhältnis  $c/a = 1,009$  in Übereinstimmung mit dem von de Marignac<sup>1)</sup> angegebenen  $c/a = 1,012$ . Mit dem experimentell ermittelten spezifischen Gewicht  $s = 3,70$  ergibt sich für die Molekülzahl im Elementarbereich  $z = 2$  (2,02). Molekularvolumen  $MV = 1560 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ .

## III. Ergebnis.

Das Stoffpaar Borwolframsäure — Ammoniumborwolframat bietet ein ausgezeichnetes Beispiel für Isomorphie zwischen freier Säure und zugehörigem Salz. Nachstehend seien die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen noch einmal gegenübergestellt:

	$s$	$P_{[100]}$	$P_{[001]}$	$c/a$	Raumgruppe
$H_5BW_{12}O_{40} \cdot 31H_2O$	3,78	12,83 \AA	18,38 \AA	1,433	$D_{4h}^6$
$(NH_4)_5BW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$	3,76	12,80 \AA	18,40 \AA	1,438	$D_{4h}^6$

1) de Marignac, Œuvres compl. 2 (1860—87) 153.

Diese Isomorphie ließe sich zunächst durch eine einfache Überlegung räumlich erklären. Im Molekül des Ammoniumborwolframat sind nur noch 26 Wassermolekeln enthalten gegenüber 31 bei der freien Säure. Dafür sind jetzt die 5 Wasserstoffionen der Säure durch Ammoniumgruppen ersetzt. Unter Zugrundelegung der Ionenradien  $r = 1,38$  und  $1,43 \text{ \AA}$  der zu vergleichenden Atomgruppen ( $H_2O$ ) und ( $NH_4$ ) erkennt man, daß deren Raumbedarf im Kristallgitter sehr ähnlich ist; die Dimensionen der Elementarkörper beider Verbindungen werden tatsächlich nahezu identisch. Zufällig stimmen aber auch die Molekulargewichte jener Bausteine völlig überein, so daß auch spezifisches Gewicht und Molekulargewichte der beiden Stoffe gleich werden. Dieser Erklärung ist eine physikalisch-chemische Deutung an die Seite zu stellen. Borwolframsäure und Ammoniumborwolframat erinnern in ihrem Verhalten an das Stoffpaar Perchlorsäure—Monohydrat und Ammoniumperchlorat, das von M. Volmer<sup>1)</sup> untersucht wurde. Die auffällige Stabilisierung der unbeständigen freien Perchlorsäure läßt sich bekanntlich dadurch erklären, daß diese Säure die Fähigkeit besitzt, die im Wasser vorhandene geringe basische Kraft auszunützen, um mit diesem die salzähnliche Verbindung  $HClO_4 \cdot H_2O$  einzugehen. Die beobachtete strukturelle Identität mit dem Ammoniumperchlorat kommt dadurch zustande, daß in der Verbindung  $HClO_4 \cdot H_2O$  das Wasserstoffion in Form des dem Ammoniumion strukturell analogen Hydroxoniumion ( $OH_3$ )<sup>+</sup> vorliegt. Darnach wäre Perchlorsäuremonohydrat als eine salzartige Verbindung von Perchlorsäure und Wasser mit der Formel ( $OH_3$ ) $ClO_4$  aufzufassen. Die Beobachtung der strukturellen Identität bei den oben aufgeführten Borwolframverbindungen stützt die Vermutung, daß Borwolframsäure ebenfalls als Hydroxoniumverbindung darzustellen ist, der die Formel ( $OH_3$ )<sub>5</sub> $BW_{12}O_{40} \cdot 26 H_2O$  zukommt, die jener des Ammoniumborwolframat völlig entspricht. Durch diese Deutung dürfte der auf Seite 406 vermutete Wassergehalt der freien Säure sichergestellt sein. Allerdings sind hier die Verhältnisse komplizierter als bei der Perchlorsäure, weil außer den zu Hydroxoniumionen gebundenen Wasserdipolen eine erhebliche Zahl von Wassermolekeln im Kristallgitter vorhanden ist, über deren chemische und strukturelle Bedeutung genauere Aussagen nicht gemacht werden können. Sicherlich spielen die an die Säurewasserstoffionen angegliederten Wassermoleküle eine ähnlich wichtige Rolle im Gitter wie die nach dem Strukturvorschlag von Pauling für den Aufbau des Komplexions  $[BO_4W_{12}O_{18}(OH)_{36}]^{5-}$  geforderte Menge von  $18 H_2O$ ,

1) Volmer, M., Liebigs Ann. Chem. 440 (1924) 200.



während der verbleibende Rest von 8 Molekülen die Hohlräume zwischen den großen Komplexionen ausfüllt. Wenn nun Hydroxoniumborwolframat im Gegensatz zu Ammoniumborwolframat eine verhältnismäßig stabile Verbindung ist, so kann trotzdem diese Erscheinung nicht ohne weiteres mit jener des Perchlorsäuremonohydrats verglichen werden, da beide Wolframverbindungen über die gleiche Anzahl Wassermoleküle verfügen und deshalb ein ähnliches Verhalten zeigen müssen. Warum das Ammoniumborwolframat ungleich rascher verwittert, kann also nicht begründet werden.

Es sei noch erwähnt, daß als weitere Borwolframverbindung die von D. Klein<sup>1)</sup> dargestellte tetragonal kristallisierende Säure  $H_4B_2W_9O_{32} \cdot 22 H_2O$  ebenfalls mit ihrem Ammoniumsalz völlig isomorph ist. Auch hier würde der Darstellung als Hydroxoniumborwolframat  $(OH_3)_4B_2W_9O_{32} \cdot 18 H_2O$ , das dem Ammoniumsalz  $(NH_4)_4B_2W_9O_{32} \cdot 18 H_2O$  analog ist, nichts im Wege stehen. Auffallend ist die fast völlige Übereinstimmung der Kristalle dieser Säure mit jenen der oben beschriebenen 12-Borwolframsäure. Die Bestimmung der Gitterkonstanten der 9-Borwolframsäure würde jedoch auf ein andersgeartetes Kristallgitter führen, denn die hohe äußere Ähnlichkeit der Kristalle der beiden Stoffpaare ist sicherlich nur eine Wirkung der nahezu kubische Symmetrie der großen Komplexionen. Von einer Isomorphie kann also in diesem Falle nicht die Rede sein.

Herrn Prof. Dr. B. Goßner danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die Freundlichkeit, mit der er die Mittel des Mineralogischen Instituts zur Verfügung stellte.

---

1) Klein, D., Ann. Chim. Physique (5) 28 (1883) 350.

Eingegangen den 30. Mai 1935.

# Röntgenographische Untersuchung der thermischen Ausdehnung des Cadmiums.

Von G. F. Kossolapow und A. K. Trapesnikow in Moskau.

## Einleitung.

Die Ausdehnung des Cadmiums wurde schon von mehreren Forschern untersucht (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) und man kann alle Resultate so zusammenfassen, daß das polykristallinische Material eine merkliche Anisotropie aufweist, welche, wie dies zuerst von Fizeau (1) bemerkt wurde, von der Orientierung der Kristallite herrührt, welche letztere durch Guß oder kalte Bearbeitung des Materials verursacht wird. Dasselbe wurde auch am *Zn* beobachtet. Deswegen stimmen bei diesen Metallen die für dasselbe Temperaturintervall von verschiedenen Forschern erhaltenen Ausdehnungskoeffizienten nicht ganz überein. Röntgenographisch wurde der thermische Ausdehnungskoeffizient von *Cd* zuerst von McLennann und Monkmann (6) im Temperaturintervall  $-190 + 18^{\circ}\text{C}$  bestimmt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war für ein polykristallinisches Objekt die Änderung des Achsenverhältnisses  $c/a$  bei Temperaturen, die höher als Zimmertemperatur liegen, zu untersuchen, und zugleich auch die Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{\perp}$  senkrecht zur Hauptachse und  $\alpha_{\parallel}$  parallel zu derselben zu bestimmen.

## Die Methodik.

Um möglichst genaue Werte zu erhalten, haben wir die Methode von Sachs und Weerts (8) (Aufnahmen auf ebenem Film mit Rückstrahlung) benutzt. Das zu untersuchende Objekt war ein zylindrischer Stab aus technisch reinem Cadmium (*Fe* — 0,004, *Zn* — 0,04, *Pb* — 0,01%) mit einem Durchmesser von 6,17 mm. Die Probe wurde bei uns während den Aufnahmen nicht gedreht, sondern geschwenkt, da die Lötstelle des Thermoelementes in die Probe hineinragte, und eine Drehung des Objektes Schleifkontakte verlangt hätte, welche die ganze Heizeinrichtung zu kompliziert gemacht hätten. Das benutzte Thermoelement war aus Wolframkonstantandraht mit einem Durchmesser von 0,1 mm. Als Heizofen diente eine Spule aus Nichromdraht ( $\varnothing = 1\text{ mm}$ ), welche rund um die zylindrische Cadmiumprobe gewunden war. Zwei metallische Halter führten den Enden der Spirale den Heizstrom zu. Im Stromkreis waren ein Amperemeter und ein Widerstand eingeschaltet, so daß die gewünschte

Temperatur während der Aufnahme aufrecht erhalten werden konnte. Sie wurden an einem Millivoltmeter mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mV kontrolliert. Die beschriebene einfache Art der Erwärmung des Probekörpers haben auch Owen und Iball (9) bei ihrer röntgenographischen Untersuchung der Ausdehnung von Zn benutzt.

Ein Thermometer, welches in der Nähe der Klemmen des Millivoltmeters angebracht wurde, erlaubte, die Zimmertemperatur während der Aufnahmen zu kontrollieren.

Die Aufnahmen wurden mit einer Metalixröhre mit Cu-Anode bei 30 kV und 10—12 mA gemacht. Die Exposition dauerte 30—40 Stunden bei einer Blendenöffnung von 1,4 mm Durchmesser und einem Abstand Filmprobekörper  $\sim 50$  mm.

Die Auswertung der Aufnahmen wurde folgendermaßen ausgeführt: wir machten bei Zimmertemperatur einige Aufnahmen von Cd und Al gleichzeitig auf einen Film. Dazu wurde auf den Cd-Probekörper eine Al-Folie aufgeklebt (Al-»Hoop«, 99,9%; Dicke der Folie 0,025 mm, Breite 3,5 mm). Während des Schwenkens kamen nacheinander die beiden Metalle in den Strahlengang, und die Al-Linien erlaubten den effektiven Abstand ( $D$ ) Filmprobekörper für jede Linie zu bestimmen; denn wegen der Schrumpfung des Films nach dem Entwickeln und wegen der verschiedenen Absorption der Strahlen im Objekt in verschiedenen Richtungen, fallen diese effektiven Abstände nicht gleich aus. Die Al-Linien ergaben für  $D$  eine lineare Funktion von  $\operatorname{tg} \varphi$ , wo  $\varphi$  den Winkel zwischen dem reflektierten Strahl und der entgegengesetzten Richtung des Primärstrahls bedeutet, d. h.  $\varphi = 180^\circ - 2\theta$ . Diese Gerade erlaubte, den effektiven Abstand  $D$  für jeden Linienabstand  $2L$  auf dem Film zu interpolieren und extrapolieren.

Als Ausgangswert für unsere Rechnungen benutzten wir die Gitterkonstante des Aluminiums  $a_{20^\circ} = 4,040_{\pm 6}$  (11) und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten für dieses Element  $\alpha = 2,72 \cdot 10^{-5}$  (14).

Da jeder Film eine andere Schrumpfungsgröße haben konnte, wurden diese Schrumpfungen auf die Schrumpfung eines Standardfilms bei Zimmertemperatur reduziert. Dazu hatte der Rahmen, welcher den Film zur Kassette preßte, acht dreieckige Ausfräsungen (je 20 mm Abstand). Das Ausmessen der Abstände der Schatten dieser Ausfräsungen erlaubte die obengenannte Korrektur zu machen. Die Ausmessung der Linienabstände und der Ausfräsungsschatten wurde mit einem Komparator mit einer mittleren Genauigkeit von  $\pm 0,05$  mm gemacht.

Die Berechnung der Gitterkonstanten des Cadmiums geschah in folgender Weise:

1. Aus den gemessenen und auf die Schrumpfung korrigierten Werten  $2L$  der  $Cd$ -Linien wurden für dieselben die effektiven  $D$ -Werte aus der Geraden der  $D$ -Werte für die  $Al$ -Linien interpoliert. Aus den gefundenen  $D$ -Werten wurden die  $\operatorname{tg} \varphi = L/D$ , daraus die  $\vartheta = 180^\circ - \varphi/2$  und die  $\operatorname{sn}^2 \vartheta$  für die sämtlichen beobachteten  $Cd$ -Linien berechnet. Aus je zwei benachbarten Linien wurden die  $a^2/c^2$  bestimmt. Da diese Werte keinen systematischen Gang zeigten, bildeten wir das arithmetische Mittel, welches das endgültige Resultat dieser Größe für die gegebene Aufnahme darstellen sollte. Aus  $a^2/c^2$  wurden für jede Linie die Konstante  $a$  bestimmt. Das Mittel dieser Größen mit dem  $a^2/c^2$  führte zu der Konstanten  $c$ .

2. Aus zwei Gleichungen (möglichst viele Kombinationen) wurden die  $a$  und analog die  $c$  berechnet. Daraus folgte  $c/a$ . Da auch hier kein Gang in den berechneten Größen zu beobachten war, konnte als endgültiges Resultat das arithmetische Mittel der einzelnen  $a$  und  $c$  genommen werden.

Die weiter unten für  $a^2/c^2$  und  $a$  angeführten Werte sind mit Beobachtungsfehlern behaftet, welche die mittleren Abweichungen der Mittelwerte von den einzelnen Größen darstellen.

In der Rechnungsmethode 1. ist für  $c$  der mittlere Fehler angegeben, welchen man erhält, wenn die beiden Größen  $a^2/c^2$  und  $a$  von ihren Mittelwerten um die für sie geltenden mittleren Abweichungsgrößen schwanken.

Bei der Rechnung nach der Methode 2. sind sowohl  $a$  wie  $c$  mit den mittleren Abweichungen vom Mittel angeführt.

Bei der Benutzung der Methode 2. haben wir noch je drei solche Linienkombinationen für  $a$  und  $c$  benutzt, welche nach Stenzel und Weerts (12) die besten sind. Aus diesen drei Kombinationen bildeten wir die arithmetischen Mittel.

3. Als Kontrollrechnung haben wir noch für eine Aufnahme bei Zimmertemperatur und bei  $100^\circ\text{C}$  eine vollständige Durchrechnung nach Stenzel und Weerts gemacht.

### Meßergebnisse.

In den Tabellen I, II, III und IV sind die Resultate unserer Messungen und Berechnungen angegeben. Die Tab. I stellt die Resultate einer Aufnahme bei Zimmertemperatur ( $26^\circ\text{C}$ ) des Standardelementes  $Al$  und des zu untersuchenden  $Cd$  dar. Außer den in der Tabelle angeführten Linien haben wir noch die Linien  $(034)_\beta$ ,  $(125)_\beta$ ,  $(205)_{\alpha_1}$ ,  $(205)_{\alpha_2}$ ,  $(300)_{\alpha_1}$ ,  $(300)_{\alpha_2}$ ,  $(213)_{\alpha_1}$  und  $(213)_{\alpha_2}$  registriert. Diese Linien waren aber nur auf den Aufnahmen bei Zimmertemperatur gut zu vermessen. Bei höheren



Tabelle I.

Aufnahme Nr. 11.  $Al$  (»Hoop« 99,90%, Dicke der Folie 0,025 mm) +  $Cd$  auf demselben Film bei 26° C.  
 $\alpha_{Al\ 26^\circ} = 4,0486 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\alpha_1} = 1,54123$ ,  $\lambda_{\alpha_2} = 1,53739$ ,  $\lambda_{\beta_1} = 1,38985 \text{ \AA}$ .  $\lambda_{\alpha_1}^2 / 4a_{Al}^2 = 0,036369$ ;  $\lambda_{\alpha_2}^2 / 4a_{Al}^2 = 0,036188$ .

Linien	( $h\ k\ l$ )	$L$ mm	$D =$ $L / \lg \varphi$ mm	$\lg \varphi$ ( $\varphi = 180^\circ - 2\theta$ )	$\theta$	$\sin^2 \theta$	Linien-Kombinationen	$a^2/c^2$	$a$ Å
$Al$ 1	333 (115) $\alpha_2$	14,17	51,330	$\leftarrow 0,276124$	$82^\circ 16' 55''$	$\leftarrow 0,981963$	—	—	4,04086
$Al$ 2	333 (115) $\alpha_1$	16,11	51,348	$\leftarrow 0,313700$	$81^\circ 17' 30''$	$\leftarrow 0,977076$	—	—	4,04086
$Cd$ 3	131 $\beta$	21,28	51,285	$\rightarrow 0,414897$	$78^\circ 44'$	0,961827	13,8	0,281280	2,972795
$Cd$ 4	116 $\alpha_2$	25,14	51,235	$\rightarrow 0,490758$	$76^\circ 55' 49''$	0,948863	12,7	0,281083	2,973220
$Cd$ 5	116 $\alpha_1$	26,46	51,215	$\rightarrow 0,516567$	$76^\circ 20' 25''$	0,944252	8,6	0,281230	2,973037
$Cd$ 6	222 $\beta$	29,09	51,180	$\rightarrow 0,568347$	$75^\circ 11' 39''$	0,934698	7,6	0,281315	2,973345
$Cd$ 7	214 $\alpha_2$	30,58	51,160	$\rightarrow 0,597654$	$74^\circ 34' 04''$	0,929192	6,5	0,281360	2,973353
$Cd$ 8	214 $\alpha_1$	31,70	51,145	$\rightarrow 0,619865$	$74^\circ 06' 12''$	0,924978	6,4	0,281307	2,972664
$Cd$ 12	302 $\alpha_2$	43,12	50,995	$\rightarrow 0,945691$	$69^\circ 53' 23''$	0,891745	5,3	0,281174	2,973147
$Cd$ 13	302 $\alpha_1$	44,25	50,980	$\rightarrow 0,968066$	$69^\circ 31' 12''$	0,877583	4,3	0,281130	2,972751
$Al$ 14	224 $\alpha_2$	45,53	50,956	$\leftarrow 0,983458$	$69^\circ 06' 37''$	$\leftarrow 0,872856$	Mittel	0,28123(6)	2,9730(4)
$Al$ 15	224 $\alpha_1$	46,70	50,920	$\leftarrow 0,917027$	$68^\circ 44' 21''$	$\rightarrow 0,868512$		$\pm 0,0000(8)$	$\pm 0,0002_3$
								0,5303(2)	$c = 5,6061(5)$
								1,8856	$\pm 0,0008_6 \text{ \AA}$

Temperaturen waren diese  $\beta$ -Linien entweder schlecht oder gar nicht zu beobachten. Von den  $\alpha$ -Linien verschwanden die Linien (300) bei höheren Temperaturen, die Dublette (205) und (213) waren zwar auf jeder Aufnahme zu erkennen, ergaben aber nicht immer ganz exakte Meßresultate. Wir haben deswegen die letztgenannten Dublette nur in einigen Aufnahmen bei der Rechnungsmethode 2. und bei den Berechnungen nach Stenzel und Weerts benutzt, um alle Linienkombinationen zu erhalten, welche nach dieser Methode verlangt werden.

Was die Indizierung der  $\beta$ -Linien betrifft, so müssen wir bemerken, daß unsere Indizierung nicht ganz mit derjenigen von Stenzel und Weerts (12) übereinstimmt. Unsere Linie 3 der Tab. I erscheint als erste zu beobachtende *Cd*-Linie auf dem Film. Bei den genannten Autoren heißt die erste Linie, welche auf der Reproduktion ihrer Aufnahme zu erkennen ist,  $(008)_\beta$ . Diese Linie sollte nach unseren Berechnungen mit einer der *Al*-Linien  $(333)_\alpha$  zusammenfallen. Auf den Aufnahmen ohne *Al*-Folie konnten wir aber dieselbe nicht beobachten; sie muß also viel schwächer sein als unsere Linie 3, welche wir auf jeder Aufnahme, auch bei höheren Temperaturen, beobachteten. Die Indizes  $(131)_\beta$  für diese Linie ergeben ein  $\sin^2 \theta$ , welches dem Experiment gut entspricht, und wir glauben, daß in der Reproduktion der Aufnahme von Stenzel und Weerts ihre  $(008)_\beta$ -Linie die Linie  $(131)_\beta$  (welche dort überhaupt fehlt) sein muß. Die Linie  $(130)_\beta$  auf dem Röntgenogramm von Stenzel und Weerts kann nicht da liegen, wo sie angegeben sind. Diese Linie muß nach unseren Berechnungen sich zwischen dem Dublett  $(116)_\alpha$  befinden, und wir konnten dieselbe auf unseren Aufnahmen nicht beobachten. Was aber die Stelle betrifft, an welcher die Linie  $(130)_\beta$  bei Stenzel und Weerts sich befindet, so paßt dorthin sehr gut die Linie  $(222)_\beta$ , welche bei uns als Linie 6 notiert ist und bei Stenzel und Weerts ganz fehlt<sup>1)</sup>.

In der Tab. II sind die Resultate der Berechnung einer Aufnahme vom *Cd* bei 189° C nach Methode 1. zusammengestellt. In derselben Weise wurden die Aufnahmen bei 100° und 145° C berechnet. Bei dieser Rechnungsmethode gehen die Fehler von  $a^2/c^2$  und  $a$  in  $c$  hinein, und der Fehler dieser Größe fällt größer aus als bei der direkten Bestimmung von  $c$  aus zwei Gleichungen. Wenn man die Fehler von  $a^2/c^2$  berücksichtigt, so werden die Mittelwerte von  $a$  (nach der Methode 1. berechnet) auch etwas weniger genau als die angegebenen Mittelwerte. Wir können annehmen, daß die Konstanten  $a$  nach dieser Methode von uns mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,0005 \text{ \AA}$  bestimmt wurden.

1) Alle Berechnungen, welche unsere Behauptungen begründen, werden in unserer Monographie als Sonderheft der Abhandlungen unseres Instituts dargelegt.

Tabelle II. *Cd* bei 189° C. Aufnahme Nr. 15. Die Filmschrumpfung ist auf die Schrumpfung der Standardaufnahme von Tabelle I reduziert.

Linien	( <i>hkl</i> )	<i>L</i> mm	<i>D</i> mm	<i>sn</i> <sup>2</sup> <i>θ</i>	Linien- kombina- tionen	<i>a</i> <sup>2</sup> / <i>c</i> <sup>2</sup>	<i>a</i> Å
3	131 β	23,35	51,243	0,955000	3,5	0,278775	2,98321
					3,4	0,278739	
4	116 α <sub>2</sub>	28,60	51,185	0,936484	4,6	0,278846	2,98384
					5,6	0,278902	
5	116 α <sub>1</sub>	29,83	51,165	0,931943	5,8	0,278569	2,98370
					6,7	0,278780	
					6,8	0,279311	
6	222 β	30,95	51,155	0,927793	7,12	0,278935	2,98368
					8,12	0,278924	
7	214 α <sub>2</sub>	32,99	51,135	0,920168	7,13	0,278815	2,98386
					8,13	0,279391	
8	214 α <sub>1</sub>	34,06	51,115	0,916023	Mittel:	0,278908 ± ± 0,0001 <sub>7</sub>	2,98312
12	302 α <sub>2</sub>	45,05	51,015	0,874780	<i>a</i> / <i>c</i> = 0,528117	<i>c</i> / <i>a</i> = 1,8935	2,98389 <sub>5</sub>
13	302 α <sub>1</sub>	46,17	50,955	0,870519			2,98374
						<i>c</i> = 5,6495(6) ± 0,0017 <sub>3</sub> Å	Mittel: 2,9836 <sub>3</sub> ± 0,0002 <sub>3</sub>

In der Tab. III sind nach den verschiedenen oben erwähnten Re-  
nungsverfahren und für verschiedene Aufnahmetemperaturen die von  
uns erhaltenen Gitterkonstanten zusammengestellt. Wie man sieht, sind  
die *a*- und *c*-Werte, welche nach der Methode von Stenzel und Weerts  
berechnet wurden, merklich größer als die nach der Standardmethode  
erhaltenen. Für *a* haben wir einen Unterschied von zwei Einheiten in der  
dritten Stelle nach dem Komma, was außerhalb der Grenze der berech-  
neten Beobachtungsfehler liegt. Um nach der Standardmethode den  
Wert *a*<sub>*Cd* 28°</sub> = 2,9750<sub>8</sub> Å zu erhalten, müßten wir eine Gitterkonstante  
für *Al* *a*<sub>28°</sub> = 4,0434 Å statt der angenommenen *a*<sub>28°</sub> = 4,0408 Å gehabt  
haben. Da es aber nicht unsere Aufgabe war, die absolute Größe der  
Gitterkonstanten des Cadmiums bei einer gegebenen Temperatur zu be-  
stimmen, sondern ihre verhältnismäßige Änderung bei der Temperatur-  
änderung, lassen wir die Frage offen, ob die *Al*-Gitterkonstante von uns  
richtig oder falsch angenommen wurde.

Jedenfalls stimmen unsere Werte, welche nach der Standardmethode  
bestimmt wurden, besser mit den Resultaten der Präzisionsmessungen  
von Stenzel und Weerts (12) überein, nämlich mit

*a*<sub>20°</sub> = 2,9736 ± 0,0005 Å und *c*<sub>20°</sub> = 5,6058 ± 0,0005 Å

und mit den Messungsergebnissen von N. K. Kožina und B. M. Rowinsky<sup>1)</sup>, welche in unserem Laboratorium erhalten wurden, nämlich  $a_{20^\circ} = 2,9731 \pm 0,0002 \text{ \AA}$  und  $c_{20^\circ} = 5,607 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , als die nach der Methode von Stenzel und Weerts berechneten.

Tabelle III.

Gitterkonstante des Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen und nach verschiedenen Rechnungsverfahren bestimmt.

Nummer der Aufnahme und Rechnungsverfahren	$a \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	$a^2/c^2$	$c/a$
Nr. 11. Cd bei $26^\circ \text{ C}$ . Aus $a^2/c^2$ (Rechnungsverfahren 1)	$2,9730_4$ $\pm 0,0002_3$	$5,6061_5$ $\pm 0,0008_6$	$0,2812_3$ $\pm 0,0000_8$	$1,8856$
Nr. 11. Aus den möglichen Kombinationen von zwei Linien (Rechnungsverfahren 2)	$2,9734_9$ $\pm 0,0003$	$5,6056_6$ $\pm 0,0006_5$	—	$1,8854$
Nr. 11. Aus den drei besten Kombinationen. Es sind nach St. u. W. 5,13; 4,12; 13,17; 12,16; 8,13; 7,12; der Tab. 1 (Rechnungsverfahren 2)	$2,9730_5$ $\pm 0,0004_9$	$5,6060_6$ $\pm 0,0005$	—	$1,8856$
Nr. 11. Auswertung der Aufnahme nach der Methode von St. u. W.	$2,9750_8$ $\pm 0,0000_7$	$5,6096_5$ $\pm 0,0029_3$	—	$1,8855$
Nr. 13. Cd bei $100^\circ \text{ C}$ . Aus $a^2/c^2$	$2,9767_6$ $\pm 0,0002$	$5,6264_8$ $\pm 0,0009_4$	$0,2799_3$ $\pm 0,0001_2$	$1,8901$
Nr. 13. Aus 26 Kombinationen (Rechnungsverfahren 2)	$2,9767_9$ $\pm 0,0002_9$	$5,6264_2$ $\pm 0,0004_0$	—	$1,8900$
Nr. 13. Aus den drei besten Linienkombinationen	$2,9768_1$ $\pm 0,0002_4$	$5,6258_6$ $\pm 0,0007_2$	—	$1,8899$
Nr. 13. Nach der Methode von St. u. W.	$2,9803_5$ $\pm 0,0001_7$	$5,6299_6$ $\pm 0,0030$	—	$1,8890$
Nr. 14. Cd bei $145^\circ \text{ C}$ . Aus $a^2/c^2$	$2,9802_3$ $\pm 0,0001_8$	$5,6382_9$ $\pm 0,0005_6$	$0,2793_9$ $\pm 0,0001_1$	$1,8919$
Nr. 15. Cd bei $189^\circ \text{ C}$ . Aus $a^2/c^2$	$2,9836_3$ $\pm 0,0002_3$	$5,6495_6$ $\pm 0,0017_3$	$0,2789_1$ $\pm 0,0001_7$	$1,8935$
Nr. 15. Aus 14 Kombinationen (Rechnungsverfahren 2)	$2,9837_7$ $\pm 0,0002$	$5,6501_3$ $\pm 0,0004_3$	—	$1,8936$
Nr. 15. Aus den drei besten Kombinationen (Rechnungsverfahren 2)	$2,9839_6$ $\pm 0,0000_9$	$5,6498_5$ $\pm 0,0003_4$	—	$1,8934$

1) Im Druck.



Was unsere Berechnungen nach dieser Methode betrifft, so müssen wir sagen, daß wir erstens bei der Fehlerrechnung größere Fehler erhielten als die genannten Autoren, was wir teilweise auf den kleineren Abstand Filmprobe (welcher in die Formel der Fehlerrechnung eingeht) zurückführen (50 mm bei uns, 80 mm bei Stenzel und Weerts). Zweitens fiel bei uns der Fehler bei der Berechnung aus den  $\alpha_2$ -Linien merklich größer aus als bei der Berechnung aus den  $\alpha_1$ -Linien, und drittens zeigten die einzelnen Werte  $a$  bzw.  $c$  bei den verschiedenen Linienkombinationen (welche wir gleich wie Stenzel und Weerts auswählten) viel größere Unterschiede voneinander als bei den genannten Autoren. Abgesehen von solchen »springenden« Werten wählten wir die drei Linienkombinationen, welche die geringsten Fehler ergaben (diese Kombinationen fielen bei uns gleich aus wie bei Stenzel und Weerts) und bildeten aus den sechs (drei für  $\alpha_1$ , und drei für  $\alpha_2$ )  $a$ - bzw.  $c$ -Werten das Mittel.

Wir machten noch den Versuch, die Gitterkonstanten nach der graphischen Methode von Boas, welche in der genannten Arbeit von Stenzel und Weerts erwähnt ist, zu bestimmen. Die Punkte waren aber bei uns so zerstreut, daß wir keine eindeutige Kurve durch dieselben legen konnten.

Die Änderung des Achsenverhältnisses  $c/a$  des Cadmiums mit der Temperatur ersieht man aus der Fig. 1. Die Kurve I zeigt, daß die Abweichung von der dichtesten Kugelpackung ( $Mg\ c/a = 1,63$ ) mit der Temperaturerhöhung für Cd größer wird, daß aber vielleicht eine Sättigungserscheinung bei höheren Temperaturen zu erwarten ist. Ein Zuwachs des Achsenverhältnisses mit der Temperaturerhöhung ist auch aus der Kurve II für Zn

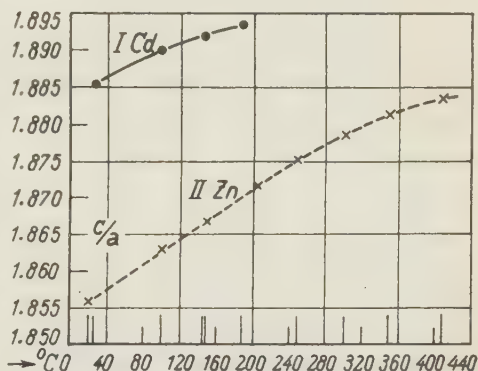


Fig. 1. Änderung des Achsenverhältnisses  $c/a$  mit der Temperatur. Die gestrichelte Linie ist von uns entsprechend den numerischen Angaben von Owen und Iball und Owen und Yates für Zn gezeichnet.

zu ersehen. Diese Kurve wurde von uns nach den numerischen Angaben von Owen und Iball (9) und Owen und Yates (10), welche die Ausdehnung von diesem Element röntgenographisch untersucht haben, entworfen.

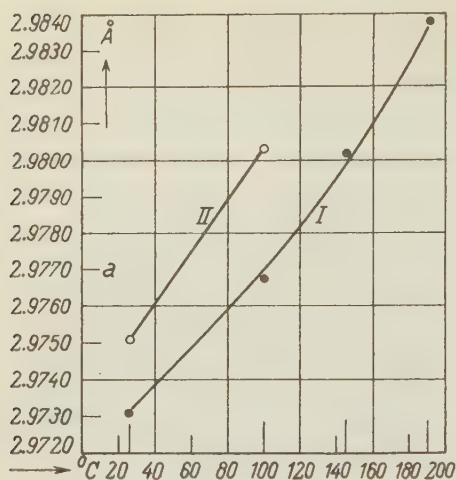


Fig. 2. Änderung der Gitterkonstanten  $a$  des Cadmiums mit der Temperatur. Die Punkte der Kurve I wurden nach der Methode der Aufnahmen mit einem Standardelement, die Punkte der Kurve II nach der Methode von Stenzel und Weerts erhalten.

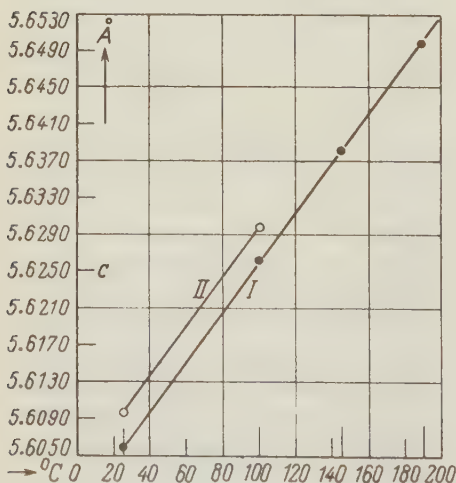


Fig. 3. Änderung der Gitterkonstanten  $c$  des Cadmiums mit der Temperatur. Die Punkte der Kurve I wurden nach der Standardmethode, diejenigen der Kurve II nach der Methode von Stenzel und Weerts erhalten.

Die Fig. 2 illustriert die Änderung der Konstanten  $a$  mit der Temperatur<sup>1)</sup>. Die Punkte stellen die Mittelwerte der Größe  $a$  dar, die man aus Tab. IV (Berechnung nach der Standardmethode) entnehmen kann. Die Punkte mit Kreisen entsprechen den  $a$ -Werten der Tabelle, welche nach der Methode von Stenzel und Weerts berechnet wurden.

Aus der Kurve I entnimmt man, daß die Konstante  $a$  des Cadmiums in dem angegebenen Temperaturintervalle scheinbar rascher als die Temperatur zunimmt.

In der Fig. 3 ist analog der Verlauf der Konstanten  $c$  mit der Temperatur dargestellt. Die Resultate der verschiedenen Rechnungsmethoden sind hier ebenso wie in der Fig. 2 bezeichnet und auch aus Tab. IV zu entnehmen. Die Konstante  $c$  scheint sich linear mit der Temperatur zu verändern.

Aus diesen Gitterkonstanten haben wir die linearen

1) Die Temperaturen der Cd-Probe, bei welchen unsere Aufnahmen gemacht wurden und die in den Abbildungen auf der Abszissenachse aufgetragen sind, enthalten die Korrekturen, welche die verschiedenen Zimmertemperaturen und die Eichung des Thermoelementes verlangten.

Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{\perp}$  senkrecht zur Hauptachse und  $\alpha_{\parallel}$  parallel zu  $c$  nach der Formel

$$\begin{aligned} a_{t_2} &= a_{t_1} [1 + \alpha_{\perp} (t_2 - t_1)] \\ c_{t_2} &= c_{t_1} [1 + \alpha_{\parallel} (t_2 - t_1)] \end{aligned} \quad (1)$$

berechnet.

Tabelle IV. Mittelwerte der Gitterkonstanten des Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen und die daraus berechneten Ausdehnungskoeffizienten.

Gitterkonstanten	Temperatur	26°	100°	145°	189° C
$a$	Berechnet nach der Standardmethode (Standard-Al)				
	Mittel	2,9730, Å	2,9767, Å	2,9802, Å	2,9837, Å
	Berechnet nach der Methode von St. u. W.	2,9750, Å	2,9803, Å	—	—
	Berechnet nach der Standardmethode				
$c$	Mittel	5,6059, Å	5,6261, Å	5,6382, Å	5,6498, Å
	Berechnet nach St. u. W.	5,6095, Å	5,6299, Å	—	—
Ausdehnungskoeffizient	Temperaturintervall	26—100°	28—145°	26—189 C	
	Mittlere Temperatur	63°	85,5°	107,5°	
$\alpha_{\perp}$	Aus den $a$ , welche nach der Standardmethode berechnet wurden	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	
	Aus den $a$ , welche nach St. u. W. berechnet wurden	$2,39 \cdot 10^{-5}$	—	—	
	Aus den $c$ , welche nach der Standardmethode berechnet wurden	$4,87 \cdot 10^{-5}$	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$4,83 \cdot 10^{-5}$	
	Aus den $c$ , welche nach St. u. W. berechnet wurden	$4,89 \cdot 10^{-5}$	—	—	

In der Tab. IV sind die für die Kurven der Fig. 1, 2, 3 benutzten Mittelwerte der Gitterkonstanten und die aus ihnen berechneten Ausdehnungskoeffizienten zusammengestellt. Zur Berechnung des Koeffi-

zienten  $\alpha_{\perp}$  haben wir die Konstante  $a$  bei 100 und 145° aus der Kurve I der Fig. 2 entnommen, diese »verbesserten« Werte fallen etwas verschieden aus als die erwähnten Mittelwerte, welche auf der Kurve I als Punkte aufgetragen sind.

Wenn die so berechneten Koeffizienten auf die mittlere Temperatur der benutzten Temperaturintervalle bezogen werden, so ergibt sich, daß  $\alpha_{\perp}$  mit der Temperatur wächst,  $\alpha_{\parallel}$  etwas abnimmt, was mit den Angaben von Grüneisen und Goens (5), die diese Koeffizienten an Einkristallen im Temperaturintervall  $-253 + 100^{\circ}\text{C}$  dilatometrisch bestimmt haben, übereinstimmen würde. Unsere Werte sind allerdings etwas kleiner als die von den genannten Autoren erhaltenen. Sie finden nämlich im Temperaturintervall  $+20 + 100^{\circ}\text{C}$   $\alpha_{\perp} = 2,14 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{\parallel} = 5,26 \cdot 10^{-5}$ ).

Aus den linearen Koeffizienten  $\alpha_{\perp}$  und  $\alpha_{\parallel}$  berechneten wir den Volumenausdehnungskoeffizienten  $\beta = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}$ . Wir erhielten so die folgenden Werte:  $\beta_{63^{\circ}} = 8,33 \cdot 10^{-5}$ ,  $\beta_{85^{\circ}} = 8,75 \cdot 10^{-5}$  und  $\beta_{107^{\circ}} = 9,25 \cdot 10^{-5}$ . Der Temperaturgang dieses Koeffizienten ist in der Fig. 4 illustriert. Die Punkte der Kurve stellen unsere Werte, die Kreuze die von Uffelmann (7). mit der optischen Methode erhaltenen dar. Die Kurve mit Kreisen ist

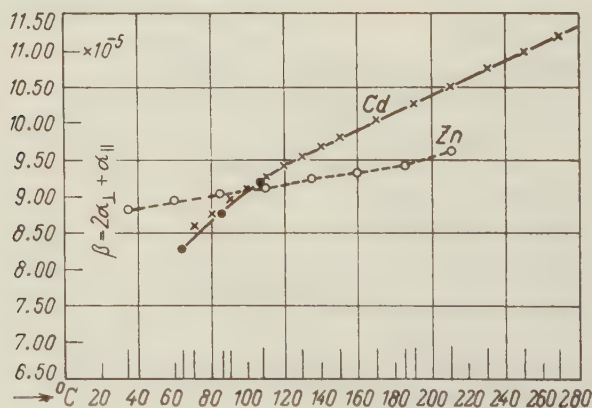


Fig. 4. Änderung des Volumenausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur. Punkte: unsere Resultate; Kreuze: Messungen von Uffelmann. Kreise: von uns berechnete Volumenausdehnungskoeffizienten des Zn nach den numerischen Angaben von Owen und Yates.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Nach der Absendung unseres Manuskripts haben wir aus einem Referate in »Metals and Alloys« 6, (1935) 116, March, erfahren, daß Gunji Shinoda röntgenographisch auch bei höheren Temperaturen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Cd bestimmt hat. Dieser Forscher erhielt  $\alpha_{\perp} = 17,9 \times 10^{-6}$  und  $\alpha_{\parallel} = 50,0 \times 10^{-6}$ .



die von uns für den Volumausdehnungskoeffizienten für  $Zn$  berechnete Wir berechneten aus der Tab. VII der Arbeit von Owen und Yates (10) die Größen  $\alpha_{\perp}$  und  $\alpha_{\parallel}$  und daraus  $\beta = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}$ . Aus den Koeffizienten  $\beta$  erhält man als mittlere lineare Ausdehnungskoeffiziente für  $Cd$   $\alpha_{63^{\circ}} = 2,78 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_{85^{\circ}} = 2,92 \cdot 10^{-5}$  und  $\alpha_{107^{\circ}} = 3,07 \cdot 10^{-5}$ .

Die von uns erhaltenen Größen der Ausdehnungskoeffizienten sind ohne Beobachtungsfehler hingeschrieben. Wenn man aber nach der Formel  $\alpha_{\perp} = \frac{a_{t_2} - a_{t_1}}{a_{t_1}(t_2 - t_1)}$  den relativen Fehler

$$\frac{\Delta \alpha_{\perp}}{\alpha_{\perp}} = \frac{\Delta(a_{t_2} - a_{t_1})}{a_{t_2} - a_{t_1}} + \frac{\Delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} + \frac{\Delta a}{a} \quad (2)$$

berechnet, so ergibt sich für denselben ein genügend hoher Wert. Wenn wir z. B. annehmen, daß  $\Delta a = \pm 0,0003 \text{ \AA}$  (Tab. III) ist und wir für den Fehler bei der Temperaturbestimmung (Ablesung der Heiztemperatur, der Zimmertemperatur, Eichung des Thermoelements)  $\Delta t = \pm 3^{\circ} \text{C}$  setzen, so ergibt sich für das Temperaturintervall  $26 - 100^{\circ} \text{C}$   $\Delta \alpha_{\perp} / \alpha_{\perp} = 0,22$ , und der absolute Fehler  $\Delta \alpha_{\perp} = \pm 0,38 \cdot 10^{-5}$ . Analog erhalten wir für  $\Delta \alpha_{\parallel} = \pm 0,87 \cdot 10^{-5}$ .

Diese Fehler werden etwas geringer für das Temperaturintervall  $26 - 189^{\circ} \text{C}$ .

Wenn wir dies berücksichtigen, so müssen wir erstens konstatieren, daß die von uns erhaltenen Ausdehnungskoeffizienten in den Grenzen der Werte, welche von anderen Forschern erhalten wurden, liegen. Zweitens wird es fraglich, inwieweit der aus Tab. IV zu entnehmende Temperaturgang dieser Koeffizienten der Wirklichkeit entspricht. Es könnte z. B. möglich sein, daß in dem benutzten Temperaturintervalle der gefundene Unterschied in den Koeffizienten  $\alpha_{\parallel}$  auf Beobachtungsfehler zurückzuführen ist und daß dieser Koeffizient konstant bleibt. Der Vergleich des Temperaturganges unserer Koeffizienten  $\alpha_{\perp}$  und  $\alpha_{\parallel}$  mit den entsprechenden Abhängigkeiten dieser Größen für  $Zn$  (die wir aus den Daten für  $a$  und  $c$  der Tab. VII von Owen und Yates (10) berechnet haben), scheint aber doch darauf hinzudeuten, daß für  $Cd$  wie für  $Zn$  eine Zunahme von  $\alpha_{\perp}$  und eine Abnahme für  $\alpha_{\parallel}$  mit steigender Temperatur zu beobachten ist.

Was die Frage der Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten betrifft, so möchten wir hier bemerken, daß uns die von manchen Forschern auf röntgenographischem Wege erhaltenen Werte dieser Koeffizienten mit einer zu großen Genauigkeit angegeben zu sein scheinen. Saini (13) gibt z. B. bei seinen Präzisionsmessungen des Ausdehnungskoeffizienten des Silbers den Fehler  $\Delta \alpha = \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$  an

(wahrscheinlich die mittlere Abweichung vom Mittelwert). Wenn man aber nach den Angaben dieses Autors ( $a_{20^\circ} = 4,0774 \pm 0,00015 \text{ \AA}$ ,  $a_{100^\circ} = 4,0836 \pm 0,00015 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 19,1 \cdot 10^{-6} \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$  und  $\Delta t = \pm 1^\circ \text{ C}$ ) den Fehler nach Formel (1) berechnet, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{3}{62} + \frac{2}{80} + \frac{0,00015}{4,08} = \pm 0,074 \text{ und } \Delta \alpha = \pm 1,4 \times 10^{-6},$$

d. h. ein etwa zehnmal größerer Fehler als der angegebene.

Es scheint also, daß man bei der Bestimmung der absoluten Größe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit der röntgenographischen Methode nicht eine allzu große Genauigkeit erwarten kann. Aber diese Methode kann durch keine andere ersetzt werden, wenn man die relative Änderung der verschiedenen Kristallachsen mit der Temperaturänderung in einem polykristallinen Material kennen will.

### Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  des Cadmiums im Temperaturintervall  $+26^\circ - +189^\circ \text{ C}$  bestimmt. In den Grenzen der Versuchsfehler stimmen diese Konstanten bei  $26^\circ \text{ C}$  genügend gut mit den Werten von Stenzel und Weerts und denen von Kožina und Rowinsky überein.

2. Es wurde die Kurve der Änderung des Achsenverhältnisses  $c/a$  im obengenannten Temperaturintervalle angegeben. Diese Kurve weist auf einen Zuwachs dieses Verhältnisses mit steigender Temperatur hin, d. h. auf eine immer größer werdende Entfernung der Struktur von der dichtesten Kugelpackung ( $c/a = 1,63$ ). Doch scheint bei Temperaturen, die höher als die gemessenen liegen, für diese Erscheinung eine Sättigung zu bestehen.

3. Es wurden die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_\perp$  senkrecht zur hexagonalen Achse und  $\alpha_\parallel$  parallel zur derselben berechnet. Die Größe dieser Koeffizienten für das Temperaturintervall  $+26^\circ - +189^\circ \text{ C}$  ist zu  $\alpha_\perp = 1,7 - 2,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha_\parallel = 4,8 \cdot 10^{-5}$  gefunden worden, wobei man im vorliegenden Fall auf ein ständiges Wachsen von  $\alpha_\perp$  mit der Temperatur und ein Sinken von  $\alpha_\parallel$  schließen mußte.

4. Aus  $\alpha_\perp$  und  $\alpha_\parallel$  wurde der Volumenausdehnungskoeffizient  $\beta$  berechnet. Der erhaltene Kurvenzweig stimmt genügend gut mit dem Temperaturgange dieses Koeffizienten, welcher von Uffelman mit der optischen Methode ermittelt wurde, überein. Es wurden die Beobachtungsfehler bei der Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten angegeben und besprochen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. E. F. Bachmetew für das stete Interesse an der Arbeit unseren herzlichsten Dank aussprechen. Herrn W. A. Grischin danken wir für die Anfertigung der Heiz- und Schwenkvorrichtung an der Kamera und sonstige technische Hilfe während der Experimente.

#### Literatur.

1. Fizeau, Ann. Physik (Pog. Ann.) **138** (1869) 26.
2. Vicentie Omodei, Atti Torino **23** (1887/88) 38 (zitiert nach Landolt-Boernstein, Bd. II, S. 4217 [1923]).
3. Voigt, W., Göttinger Nachr. **5** (1893) 177.
4. Dorsey, H., Physic. Rev. **27** (1908) 1.
5. Grüneisen, E., u. Goens, E., Z. Physik **29** (1924) 141.
6. McLennann and Monkman, Trans. Roy. Soc. Canada (3) **23**, Sect. III, S. 255 [1929] (zitiert nach Landolt-Boernstein, II. Erg.-Bd. S. 1151 [1931]).
7. Uffelman, Philos. Mag. (7) **10** (1930) 633.
8. Sachs, G., u. Weerts, J., Z. Physik **60** (1930) 481.
9. Owen, E. A., and Iball, J., Philos. Mag. **16** (1933) 479.
10. Owen, E. A., and Yates, E. L., Philos. Mag. **17** (1934) 113.
11. Neuburger, »Gitterkonstanten 1933«, Z. Kristallogr. **56**, 395, Heft 5/6.
12. Stenzel, W., u. Weerts, J., Z. Kristallogr. **84** (1932) 20.
13. Saini, H., Helv. phys. Acta **6** (1933) 597.
14. Internat. Crit. Tables und auch Owen und Iball (9).

Moskau, Röntgenlaboratorium W. I. A. M., den 20. Mai 1935.

Eingegangen den 31. Mai 1935.

# A Back-Reflection Laue Method for determining Crystal Orientation<sup>1)</sup>.

By Alden B. Greninger, Harvard University.

The back-reflection Laue method for determining crystal orientation is both simple and rapid, and does not involve the use of calculations or projections in solving the patterns obtained. One photograph, which can be taken in less than an hour and interpreted in a few minutes, will completely establish the orientation of the crystal being studied. The attainable accuracy is limited only by the perfection of the crystal. No special camera is needed, and crystals of any size or thickness may be studied.

The method is based on the fact that in an unsymmetrical back-reflection Laue pattern a quasi symmetrical arrangement of spots is maintained to an extent which readily permits the identification of important diffraction spots; this identification of spots is accomplished from visual inspection coupled with the use of a »hyperbolic polar-coördinate plat«. The method will be described with reference to cubic crystals; it can be extended readily to tetragonal, orthorhombic or hexagonal crystals — so long as the crystal system and axial ratios of the crystal being studied are known.

## General Description.

The basic scheme of the back-reflection Laue method is as follows: A beam of white X-radiation, limited by a suitable pinhole system, passes perpendicularly through a hole in the photographic film, strikes the crystal, and is diffracted back onto the film. Each important plane selects the correct wave length to give a diffraction spot according to the fundamental equation

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

---

1) A short description of this method has been published previously by the writer: A. B. Greninger, »Determination of Orientations of Metallic Crystals by Means of Back-reflection Laue Photographs«, Amer. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers, Technical Publication No. 583 (Metals Technology, December, 1934). However, the polar-coördinate plat was not included in this previous publication.

A few short publications have appeared, calling attention to the possible application of back-reflection Laue photographs to X-ray crystal structure analysis. For example, see: Von L. Chrobak, »Die ‚Zurückreflektierten‘ Laue Interferenzbilder«, Z. Kristallogr. 82 (1932) 342—347. W. Boas and E. Schmid, »Laue-Diagramme mit großen Ablenkungswinkeln«, Metallwirtschaft 10 (1934) 917—919.



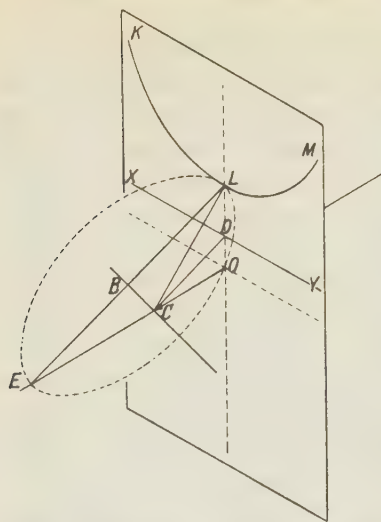


Fig. 1. Origin of the Hyperbolic Pattern.

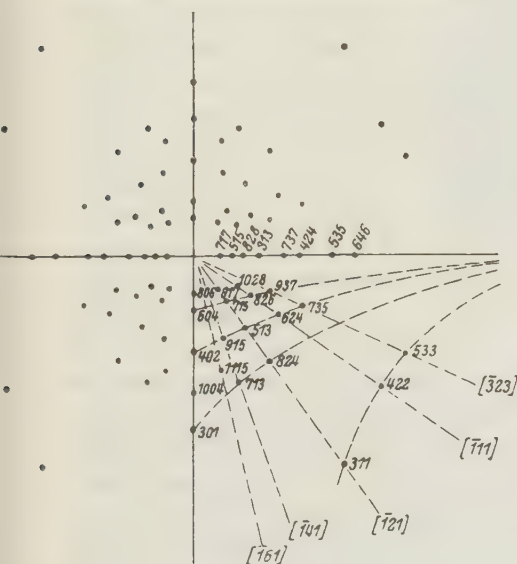


Fig. 2.

Fig. 2. Diagram of Back-reflection Laue Pattern for Face-centered Cubic Crystal, with Incident Beam of X-rays Parallel to Twofold Axis. Crystal-to-film distance, 3 cm. (Reduced about one-third.)

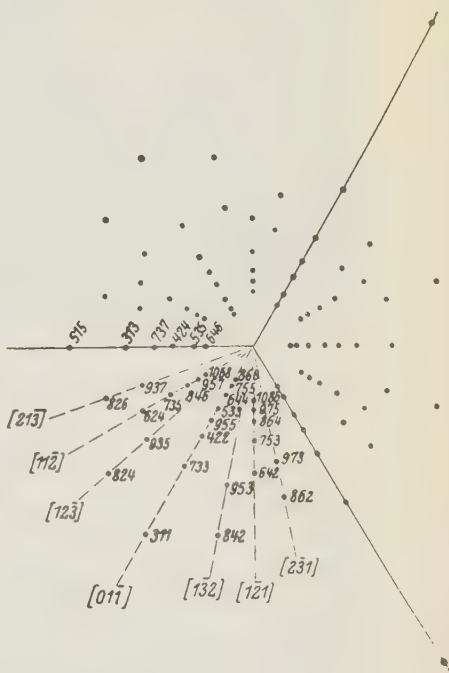


Fig. 3.

Fig. 3. Back-reflection Laue Pattern for Face-centered Cubic Crystal, with Incident Beam of X-rays Parallel to Threefold Axis. Crystal-to-film distance, 3 cm. (Reduced about one-third.)

producing this diffraction spot lies in the zone of which  $BC$  is the zone axis;  $xy$  is the gnomonic locus of the zone axis  $BC$ , and  $D$  is the gnomonic locus of the plane giving the diffraction spot at  $L$ . Let line  $CL$  rotate about point  $C$ , keeping angle  $LCB$  constant.  $CL$  will

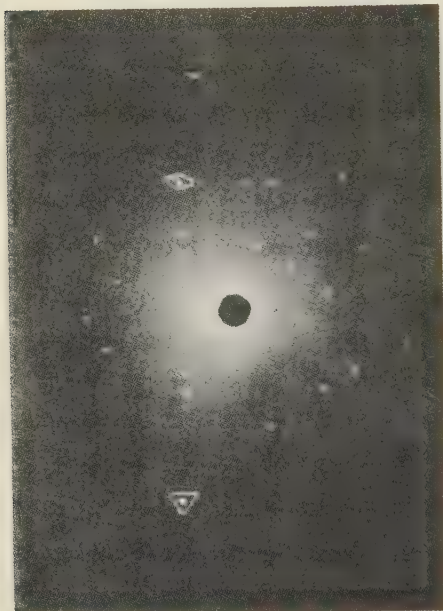


Fig. 4. Unsymmetrical Back-reflection Laue Photograph of Nucleus of Copper Crystal.

$\triangle = \{111\}$ ,  $\bigcirc = \{101\}$ .

then describe a cone in space, the axis of the cone being  $BC$ . The base of this cone (a circle), centrally projected on to the photographic film from point  $C$ , describes the hyperbola  $KLM$ . All diffraction spots from planes lying in the zone of which  $BC$  is the zone axis will lie on the tautozonal curve  $KLM$ . It is readily apparent that the dimensions of line  $CO$  and the angle  $OCL$  determine the location of the hyperbola  $KLM$ . Figs. 2 and 3 show the spots obtained from a facecentered cubic crystal when the X-ray beam is parallel to a twofold and a threefold axis of symmetry, respectively. The distance from film to specimen in both cases is 3 cm. A study of these two diagrams will show

why the back-reflection Laue method is so useful in determining orientations. The hyperbolic tautozonal curves in the  $\{101\}$  diagram become the tautozonal straight lines in the  $\{111\}$  diagram. In an unsymmetrical diagram, with the X-ray beam perpendicular to some plane between  $\{101\}$  and  $\{111\}$ , these tautozonal curves remain hyperbolas, easily identifiable. Such an unsymmetrical photograph is shown in Fig. 4, in which a  $\{111\}$  spot and a  $\{101\}$  spot<sup>1</sup> are readily apparent. One photograph such as that illustrated in Fig. 4, with two identified spots, is all that is needed for a complete plot of the orientation of the crystal.

1) In transmission Laue photographs, first-order diffracting accounts for most of the intensity of each spot. In back-reflection Laue photographs, most spots are of first-order diffraction, but the salient diffraction order of the important spots,  $\{100\}$ ,

### The Hyperbolic Polar-Coördinate Plat.

Unsymmetrical back-reflection Laue patterns are rapidly solved through the use of a coördinate plat such as that illustrated in Fig. 5,

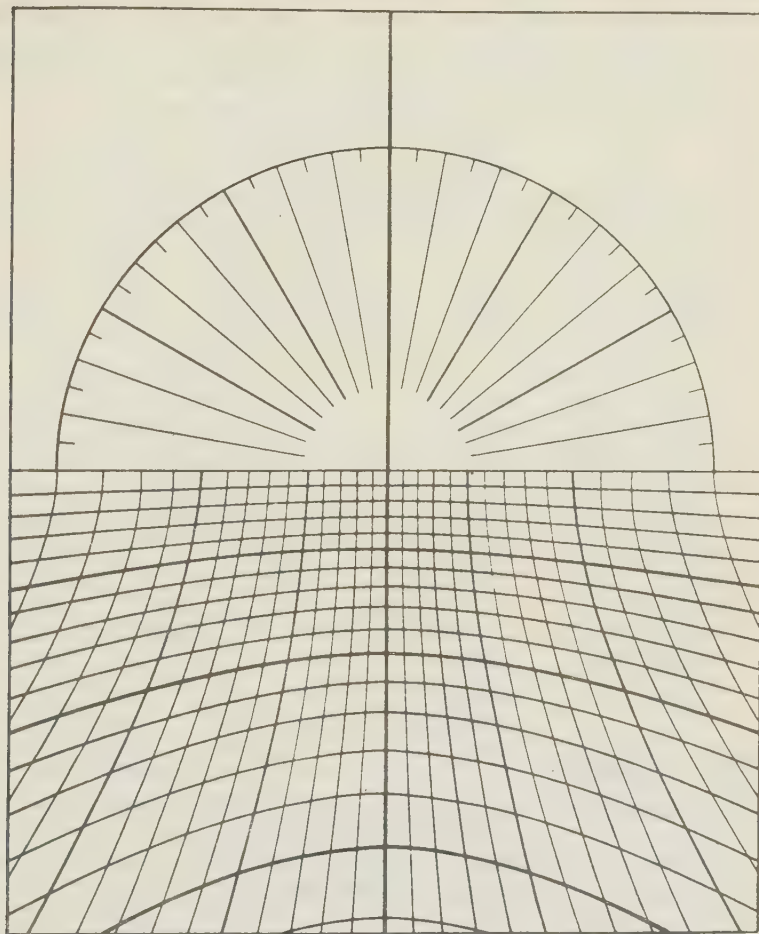


Fig. 5. Hyperbolic Polar-Coördinate Plat, for Crystal-to-film distance of 3 cm. Horizontal curves are meridians; vertical curves are parallels. Both meridians and parallels are located  $2^\circ$  apart in terms of angles within the crystal. Lower half is a divided semi-circle for measuring rotation angles. *Full size.*

$\{101\}$ ,  $\{111\}$  and certain others, may range as high as 10 or more, depending upon the experimental conditions, orientation of the crystal, etc. Thus, for face-centered cubic crystals, we obtain intense diffraction spots from  $\{100\}$  and  $\{110\}$  planes, for though of high order, the intensity is usually greater than that of the neighboring first-order diffraction spots of high indices.





Four or five points such as  $D$  on each hyperbola are sufficient for the complete plot of each hyperbolic meridian. The following table gives the values of  $OD$  (see Fig. 6) for each even-integer meridian from  $2^\circ$  to  $32^\circ$ .

Table I. Values of « $OD$ » for Plotting Hyperbolic Meridians (in centimeters).

Specimen-to-film distance of 3 cm.

2° Meridian		4° Meridian		6° Meridian		8° Meridian	
$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$
0	.21	0	.42	0	.64	0	.86
45	.29	45	.60	45	.91	45	1.24
70	.61	70	1.29	70	2.04	60	1.83
80	1.26	80	2.89	80	5.70	70	2.95
85	2.86	82.5	4.55			80	13.90
10° Meridian		12° Meridian		14° Meridian		16° Meridian	
$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$
0	1.09	0	1.33	0	1.60	0	1.88
45	1.60	45	2.00	30	1.88	30	2.23
60	2.41	60	3.09	45	2.41	45	2.93
70	4.20	70	6.09	60	3.99	60	5.10
75	7.60	75	15.24	70	9.33	65	7.50
18° Meridian		20° Meridian		22° Meridian		24° Meridian	
$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$
0	2.18	0	2.52	0	2.90	0	3.33
30	2.62	30	3.06	30	3.57	20	3.66
45	3.51	45	4.23	45	5.10	30	4.17
60	6.75	60	9.24	50	6.21	45	6.27
65	11.19	50	5.01			50	7.98
26° Meridian		28° Meridian		30° Meridian		32° Meridian	
$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$	$\alpha^\circ$	$OD$
0	3.84	0	4.45	0	5.20	0	6.15
20	4.29	20	5.01	20	5.88	10	6.36
30	4.95	30	5.88	30	7.20	20	7.14
40	6.42	40	7.98	40	10.47	30	9.03
45	7.89	45	10.47	45	14.76		

Fig. 7 illustrates the construction of the polar lines or parallels on the plat. In Fig. 7, the crystal is located at  $S$ , at  $R$  distance from  $O$ , and a zonal line or meridian is already located as indicated.  $BZ$  is the gnomonic locus of the zonal line.

$\Phi_1$ ,  $\varrho_1$ , and  $\beta$  are angles as shown in the figure.  $B$  is, of course, the gnomonic locus of the diffracting plane which will give a back-reflection Laue spot at  $E$ .

$$\text{Then, } \cos \beta = \cos \Phi_1 \cdot \cos \varrho_1 \\ \text{and } OE = R \tan 2\beta.$$

The following table gives the values of  $OE$  (see Fig. 7) for plotting even-integer parallels from  $2^\circ$  to  $28^\circ$ .

Table II. Values of » $OE$ « for Plotting Parallels on Polar-Coördinate Plat (in centimeters).

Specimen-to-film distance of 3 cm.

$\varrho_1$ (Parallel)	$\Phi_1$ (Meridian)	$OE$	$\varrho_1$ (Parallel)	$\Phi_1$ (Meridian)	$OE$
For points on $2^\circ$ , $4^\circ$ , $6^\circ$ , $8^\circ$ , and $10^\circ$ parallels, use a stereographic net					
$12^\circ$	$10^\circ$	1.79	$20^\circ$	$10^\circ$	2.96
	$20^\circ$	3.12		$20^\circ$	4.44
	$30^\circ$	6.21		$28^\circ$	7.35
$14^\circ$	$10^\circ$	2.07	$22^\circ$	$10^\circ$	3.33
	$20^\circ$	3.39		$20^\circ$	4.95
	$30^\circ$	6.63		$28^\circ$	8.43
$16^\circ$	$10^\circ$	2.33	$24^\circ$	$10^\circ$	3.78
	$20^\circ$	3.69		$20^\circ$	5.55
	$30^\circ$	7.20		$26^\circ$	7.98
$18^\circ$	$10^\circ$	2.60	$26^\circ$	$10^\circ$	4.38
	$20^\circ$	4.02		$20^\circ$	6.33
	$30^\circ$	7.89		$10^\circ$	5.07

#### Use of the Plat.

In order that a complete plot of the orientation of a crystal may be made, it is necessary to obtain the polar coördinates with respect to some reference line on the crystal, of either (1) two identified back-reflection Laue spots, or (2) one identified Laue spot and one identified tautozonal curve. This identified curve will practically always be a curve passing through the identified Laue spot.

When two spots can be identified, the coördinate plat is placed over the photograph, with the horizontal of the plat corresponding with the horizontal of the photograph if the reference line on the crystal is either horizontal or vertical. The polar coördinates of the spots are then read directly from the plat. The coördinates can then be transferred to a stereographic projection. The angle between the two poles on the projection, measured with a stereographic net, offers a check for the correct identification of the Laue spot (this check can, of course, be made directly on the photograph, as is mentioned below).

When one Laue spot and a zonal curve are identified, the polar coördinates of the Laue spot are determined as before; then the coördinates of any unknown spot on the curve are determined and plotted stereographically. The positions of the unknown pole and the known pole on the stereographic projection determine the position of the tautozonal curve on that projection. Having, then, one known pole and a known zonal curve, the projection of the desired cubic forms may be completed by ordinary stereographic methods.

#### Use of the Plat as an Aid in Identification.

Inasmuch as the hyperbolic plat is used on the film in much the same way that a stereographic net is used on a stereographic projection, the hyperbolic plat can be used to assign symmetry characteristics to a spot or curve and thus aid in identification. Thus, the angles between two planes ( $hkl$ ) and ( $h_1k_1l_1$ ) which produce two spots on a back-reflection photograph may be read directly from the plat in much the same way as the angle between two poles on a stereographic projection may be measured with a stereographic net. To measure the angle between two spots, the plat is placed over the photographic film with centers coinciding, and rotated until a hyperbolic meridian coincides with the zonal curve connecting the two spots in question. The angle between the two spots (between the planes producing them) is then read directly from the set of parallels.

Likewise, the angle between two zone axes  $[uvw]$  and  $[u_1v_1w_1]$  producing two intersecting zonal curves on the film may be read from the plat. To do this, the plat is placed over the film with centers coinciding so that a meridian coincides with one of the zonal curves. The plat is then rotated until another meridian coincides with the other zonal curve in question; the angle of rotation of the plat, measured by means of the radial lines on the plat, gives the angle between the zone axes producing the two zonal curves. This measurement is exact only under special conditions (when the film is parallel to the plane containing the two axes). However, the measurement is seldom in error by more than 2 or 3 degrees, and is therefore sufficiently accurate for identification purposes. The exact value may be obtained, if needed, from a simple calculation.

#### General Remarks.

The method outlined above entails essentially the identification of two important spots on an unsymmetrical pattern. For a cubic crystal, if a 3-cm. crystal-to-film distance and a 4"  $\times$  5" film are used, no pattern

will be obtained which does not contain at least one of the  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , or  $\{111\}$  reflections. Important spots are, of course, characterized by the fact that they are somewhat isolated from their neighbors, and are of rather high intensity. An important spot is identified by the angles between the zonal curves which intersect at the spot in question. When two or more important spots are present on the film they may be partially identified by measuring the angle between them. Important zone-axes projections (for example, the  $[110]$  axes in the face-centered cubic lattice, the  $[111]$  axes in the body-centered cubic lattice) appear on unsymmetrical back-reflection Laue photographs as curves thickly populated with spots.

This method has its greatest usefulness in the study of materials which are opaque to X-radiation—most metallic crystals. For determining orientations, the use of an intensifying screen is desirable. Precautions must be taken to filter as much as possible of the secondary X-radiation emitted by the crystal. For metals such as copper and iron, efficient filtering can be obtained by using 0.01" of aluminum placed in contact with the photographic film.

Exposure times vary greatly according to the perfection of the crystal. With a high-intensity gas tube (40 KVP, 8 ma., 2 mm. focal spot) »Fluor-azure« intensifying screen, .8 mm.  $\times$  6 cm. pinhole system, and 3 cm. crystal-to-film distance, a clear pattern can be obtained from copper or iron crystals in fifteen minutes to one hour. Back-reflection Laue photographs are a most useful tool in the study of large-scale imperfections of crystals.

Metallurgical Laboratories, Harvard University, Cambridge,  
Massachusetts.

Received 21 May 1935.

---



# Layer Lattices and the Base-Exchange Clays.

By C. E. Marshall in Leeds.

## Introduction.

The chemical investigation of the clays has received a great impetus in recent years through X-ray studies, which have shown quite clearly that the clays, the chlorites, talc, the micas and certain hydroxides are all built up by the superposition of simple layers of linked atoms. These layers are of two types, the tetrahedral silica type, whose composition may be represented ( $Si_2O_5^{2-}$ ) or in the hydrated form  $Si_2O_5H_2$ , and the octahedral hydrargillite type  $Al_2(OH)_6$  which is similar to the brucite layer  $Mg_3(OH)_6$ . The similarity in the dimensions of their units of pattern makes it possible for a regular stacking to occur. As pointed out by Pauling (1) the *Si* and *Al* layers agree so well in their unit cell dimensions that even unsymmetrical arrangements are possible such as that proposed for kaolinite, in which the unit cell comprises two layers only. For pyrophyllite, however, he preferred a symmetrical arrangement with an *Si* layer above and below the *Al* layer in the unit cell. In the case of *Si* and *Mg* layers, the agreement is less close and Pauling considers that unsymmetrical arrangements would involve impossibly great distortions. Thus, for talc he proposes a symmetrical structure analogous to that of pyrophyllite. The structures of kaolinite (2) and pyrophyllite (3) have been verified and amplified by other workers. Other members of the kaolin group, dickite (4) and halloysite (5) have also had definite structures assigned to them. All these clay minerals, however, show only a small capacity for base exchange which does not exceed 10 milliequivalents per 100 gm. even in the most highly dispersed samples and it is generally agreed that this is to be ascribed to the external surface only, like that of any negatively charged colloid.

So far as the base-exchange clays are concerned only one structure has been proposed, by Hofmann, Endell and Wilm (6) apart from Kelley, Dore and Brown's improbable suggestion of a cubic lattice (7). Other workers have used the X-ray results chiefly as a means of comparing and identifying the known clay minerals. Thus Hendrick and Fry (8) have studied colloidal clays from a number of soils and have classified them according to the type of diffraction pattern. Two main groups were distinguished, the halloysite group and the montmorillonite group. These authors pointed out the identity in diffraction pattern of beidellite and montmorillonite. This has been confirmed by Hofman,

Endell and Wilm. The formulae previously ascribed to these minerals  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$  (9) and  $(Mg \cdot Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$  (10) respectively show no simple relationship and the suggestions put forward by Hofmann, Endell and Wilm are, as will be shown below, inadequate to explain the complete analyses. Their determinations of the numbers of *Al* and *Si* layers are, however, well founded, and it is the main purpose of the present communication to show how the detailed analyses fit the general type of lattice which they propose. Accurate comparisons of the X-ray diffractions from known clay minerals have been made by G. Nagelschmidt (11).

### The Interpretation of Clay Analyses.

Granted that the clay minerals are built up on the plan of a layer lattice, it should be possible to interpret all analyses of pure clay minerals by a comparison with the ideal types. The only difficulty which arises is due to the uncertainty of the analytical figures for water, which generally include *OH* groups, lattice water molecules and adsorbed water. This difficulty is easily surmounted by comparing the analytical figures with imaginary structures from which the whole of the water has been eliminated. For example in the kaolinite type we have one *Al* and one *Si* layer. In the fully hydrated state the imaginary unit cell would be  $\left\{ Al_4(OH)_{12} \right\} \left\{ Si_4O_6(OH)_4 \right\}$  giving a completely dehydrated structure of general formula  $Al_4Si_4O_{14}$ . An analysis can very conveniently be compared with such a formula by recalculating on the basis of  $O = 14$ , and the advantage of this method is that one can then see at a glance what replacements are needed in order to bring the *Si* and *Al* layers to the correct numbers of atoms for this structure. If the structure chosen is the correct one, then all the atoms whose presence is shown by the analysis will find an appropriate place. A number of possible structures are tabulated below (table I), and still more complex ones are conceivable. So far, only types *D* and *F* have been proved to exist, *D* being that of pyrophyllite and montmorillonite and *F* that of the kaolin group. In classifying the possible structures in this way it is, of course, assumed that the *Si* and *Al* layers are only joined through oxygen within the unit cell. There are no such linkages along the *c* axis acting between the complex layers which, according to the X-ray studies are definitely separated from one another. In montmorillonite and beidellite the spaces between the complete layer units are comparatively large and Hofmann, Endell and Wilm (6) have established the important fact that the width varies with the water content.

Table I.

Type	No. of <i>Al</i> Layers	No. of <i>Si</i> Layers	Dehydrated Formula	Ratio <i>O</i> <i>Si + Al</i>
<i>A</i> 4:1	1	4	$Al_4 Si_{16} O_{38}$	1.900
<i>B</i> 3:1	1	3	$Al_4 Si_{12} O_{30}$	1.875
<i>C</i> 5:2	2	5	$Al_8 Si_{20} O_{52}$	1.857
<i>D</i> 2:1	1	2	$Al_4 Si_8 O_{22}$	1.833
<i>E</i> 3:2	2	3	$Al_8 Si_{12} O_{36}$	1.800
<i>F</i> 1:1	1	1	$Al_4 Si_4 O_{14}$	1.750
<i>G</i> 2:3	3	2	$Al_{12} Si_8 O_{34}$	1.700
<i>H</i> 1:2	2	1	$Al_8 Si_4 O_{20}$	1.667

Within each lattice type various kinds of isomers are possible. Thus the unit cell may be some multiple of that given above corresponding to different thicknesses of the complete layer units. Then the sequence of planes following the spaces may be different. For instance, type *D*

*Si*      *Al*

affords two isomers *Al* and *Si*. Finally the layers within each unit

*Si*      *Si*

cell may be displaced relative to one another, as instanced by kaolinite and dickite, both of which belong to type *F*.

### Isomorphous Replacement.

Three principal replacements are to be expected in the clays. In the tetrahedral *Si* layers, there is the possibility of *Al* replacing *Si* as in the feldspars, the resultant negative charge being balanced by one equivalent of a cation per atom of *Al*. In the octahedral *Al* layer ferric iron can replace *Al*, the layer remaining electrically neutral. Magnesium can also replace Aluminium, giving a negative charge to the layer which must be balanced by one equivalent of a cation per atom of *Mg*. Alternatively one can regard 3 *Mg* as taking the place of 2 *Al* to give a mixed brucite—hydrargillite structure.

Besides these three major replacements, two possibilities affecting the minor constituents of clays should be considered. Titanium may be present and would probably enter the *Al* layer. If trivalent, the substitution is simple. If tetravalent, the layer acquires a positive charge which must be neutralized by a negative charge on the layer itself, caused by *Mg* replacing *Al*. Phosphorus, in virtue of its small size and its great tendency to assume a co-ordination number 4 would appear well fitted to enter the *Si* layer. This would acquire a positive charge of one unit per atom of phosphorus and here again the negative charge required to neutralize this could only arise on the lattice itself by replacement of *Al* for *Si*. One could thus regard *PAI* as equivalent to 2*Si*.

### Re-Calculation of Analyses.

In using the chemical analyses to determine the most suitable structure the procedure is to complete the *Si* and *Al* layers by appropriate substitution and then to calculate the cations needed for electrical neutrality of the whole unit cell. The fit should be close provided the analyses are of the standard set by Hillebrand, Washington and Jakob. It may, however, be vitiated by two factors not usually taken into account. Firstly, the colloidal nature of many clays implies the possibility of adsorption on the outer surfaces. This effect has, in the author's opinion, been grossly overestimated. Thus, Hofmann, Endell and Wilm (6) consider that  $\text{CaO} + \text{MgO}$  up to about 2% can be regarded as adsorbed. Where greater amounts are present they are ascribed to replacement of *Al* by *Mg* or *Ca*. The present author has been consistently of the opinion (12) that the exchangeable bases are chiefly present within the lattice, and this assumption is made in the calculations which follow. Pure adsorption is unlikely to exceed 10 milliequivalents per 100 grm. The second factor which may affect the agreement is the possibility of unsaturated or hydrogen clays being analysed. In such cases, the exchangeable hydrogen should be estimated and shown as a cation and the equivalent amount of oxygen should be added before calculating the figures for the imaginary dehydrated unit cell.

A single example will suffice to show how the arithmetical transformations are carried out. All possible replacements are considered as being actually present and we have also the added complication, absent from most analyses of clay minerals, that a hydrogen clay was concerned.

Table II. *H* — Rothamsted Clay. Fraction < 100 m $\mu$ .

$\text{H}_2\text{O} = 13.20$		$\text{O} = 24.00$	$\text{Si} = 21.04 \div 28.06 \times 10 = 7.505$
$\text{SiO}_2 = 45.04$		$\text{O} = 0.212$	$\text{Ti} = 0.348 \div 48.1 \times 10 = 0.0662$
$\text{TiO}_2 = 0.53$		$\text{O} = 11.53$	$\text{Al} = 12.98 \div 26.97 \times 10 = 4.818$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 24.51$		$\text{O} = 3.575$	$\text{Fe} = 8.325 \div 55.84 \times 10 = 1.491$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 11.90$		$\text{O} = 0.327$	$\text{P} = 0.253 \div 31.04 \times 10 = 0.0816$
$\text{P}_2\text{O}_5 = 0.58$		$\text{O} = 0.006$	$\text{Mn} = 0.022 \div 54.93 \times 10 = 0.0040$
$\text{MnO} = 0.03$		$\text{O} = 0.000$	$\text{Ca} = 0.000 \div 40.07 \times 10 = 0.0000$
$\text{CaO} = 0.00$		$\text{O} = 0.758$	$\text{Mg} = 1.152 \div 24.32 \times 10 = 0.4740$
$\text{MgO} = 1.91$		$\text{O} = 0.052$	$\text{Na} = 0.148 \div 23.01 \times 10 = 0.0643$
$\text{Na}_2\text{O} = 0.20$		$\text{O} = 0.280$	$\text{K} = 1.370 \div 39.10 \times 10 = 0.3506$
$\text{K}_2\text{O} = 1.65$			
99.55	Total O = 40.74		$\div 16.00 \times 10 = 25.462$
Exch. <i>H</i> = 53.8 MEg.			<i>H</i> = 0.538
Add to oxygen $\frac{0.538}{2}$	making total oxygen = 25.731.		



On recalculating to 22, 36, 30 and 14 oxygen atoms respectively we have.

Table III.

Type <i>D</i> . <i>O</i> = 22		Type <i>E</i> . <i>O</i> = 36		Type <i>B</i> . <i>O</i> = 30		Type <i>F</i> . <i>O</i> = 14.	
<i>Si</i> = 6.418	11.94	<i>Si</i> = 10.504	19.538	<i>Si</i> = 8.750	16.257	<i>Si</i> = 4.080	7.591
<i>Ti</i> = 0.057		<i>Ti</i> = 0.092		<i>Ti</i> = 0.077		<i>Ti</i> = 0.036	
<i>Al</i> = 4.120		<i>Al</i> = 6.742		<i>Al</i> = 5.617		<i>Al</i> = 2.620	
<i>Fe</i> = 1.275		<i>Fe</i> = 2.086		<i>Fe</i> = 1.738		<i>Fe</i> = 0.811	
<i>P</i> = 0.070		<i>P</i> = 0.114		<i>P</i> = 0.095		<i>P</i> = 0.044	
<i>Mn</i> = 0.003		<i>Mn</i> = 0.006		<i>Mn</i> = 0.005		<i>Mn</i> = 0.002	
<i>Mg</i> = 0.405		<i>Mg</i> = 0.663		<i>Mg</i> = 0.553		<i>Mg</i> = 0.258	
<i>Na</i> = 0.055		<i>Na</i> = 0.090		<i>Na</i> = 0.075		<i>Na</i> = 0.035	
<i>K</i> = 0.300		<i>K</i> = 0.490		<i>K</i> = 0.409		<i>K</i> = 0.191	
<i>H</i> = 0.460		<i>H</i> = 0.753		<i>H</i> = 0.627		<i>H</i> = 0.291	

This clay has been studied by optical methods and it was concluded that it probably belonged to the beidellite—nontronite series (12). Now type *B*, 3:1 obviously does not fit the analytical figures since the atoms *Si* + *Ti* + *Al* + *Fe* + *P* which comprise the lattice framework give a total over 16.

In type *D*, 2:1 the corresponding figure is 11.94, which requires supplementing by .06 atoms *Mg* to make the correct total. This type is, therefore, a possible one. Now the *Si* layers should contain 8 framework atoms. *Si* + *P* = 6.488 with a + charge of .070 equivalent needing 1.512 atoms *Al* to bring up the total. These induce a negative charge of 1.512 equivalents so that the total negative charge on the *Si* layers is 1.442 equivalents. The *Al* layer has a — charge of .06 equivalents due to *Mg* and a + one of .057 due to tetravalent *Ti*. Thus the total negative charge per unit cell is 1.445 equivalents. To balance this we have .006 eqs. *Mn*, .690 eq. *Mg* remaining, .055 eq. *Na*, .0.300 eq. *K* and .0.460 eq. *H*.

Type *E*, 3:2 corresponding to the supposedly ideal formula for beidellite,  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$  also gives a good fit. The calculated negative charge on the lattice is 1.638 equivalents per unit cell. Type *F*, 1:1 the kaolinite type is excluded by the fact that the *Si* alone, apart from the *P* which also belongs to this layer, is higher than the correct figure 4.000.

Thus, by using the chemical analysis alone the choice of structures is limited to two. In many cases the limitation is equally severe and in some a unique solution results. The method is thus an extremely powerful tool as a supplement to the X-ray data. In the following sections it will be applied to the minerals montmorillonite, beidellite and nontronite.

*Montmorillonite*. — The type of structure proposed by Hofmann, Endell and Wilm for montmorillonite consists of one *Al* and two *Si* layers. Its experimental basis rests on their determination of the variable (001) spacing combined with the known density of the mineral. Their assumption of the presence of a layer lattice rests on the other spacings which give the *a* and *b* dimensions of the unit cell in accord with those found for the chlorites, micas, kaolinite, etc., in which a more complete determination is possible. So far the evidence is quite conclusive. Their

*Si*

assumption of the symmetrical structure *Al* like pryophyllite is open

*Si*

to question, since their X-ray measurements, being confined to (*h k 0*) and (*0 0 l*) reflections do not distinguish between this and the unsymme-

*Al*  
trical *Si*.

*Si*

Table IV. Replacements in Montmorillonite. Unit cell with 4 *Al* and 8 *Si*.

No.	Authors	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>Fe</i>	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>Mg Ca</i>	Atoms <i>Si</i> repl. by <i>Al</i>	Cations per unit cell.	Range of types
1	R & S (1)	0.507	1.105	0.330	1.43	2:1—4:1—
2	» (2)	0.105	0.683	0.568	1.25	2:1—4:1
3	» (3)	0.100	1.185	0.200	1.38	2:1—4:1—
4	» (4)	0.399	1.183	0.330	1.51	2:1—4:1—
5	» (5)	0.377	1.045	0.000	0.96	2:1—4:1—
6	» (6)	0.360	0.961	0.235	1.11	2:1—4:1—
7	» (7)	0.430	0.676	(a)	0.68	5:2—4:1—
8	» (8)	0.285	0.797	0.112	0.91	2:1—4:1—
9	» (9)	0.189	0.855	0.290	1.14	2:1—4:1—
10	» (10)	0.321	0.774	0.275	1.05	2:1—2:1—
11	» (11)	0.571	0.707	(b)	0.71	5:2—4:1—
12	» (12)	0.447	0.579	0.528	1.11	2:1—4:1—
13	» (13)	0.096	0.294	0.100	0.39	2:1—3:1
14	» (14)	0.144	0.801	0.560	1.36	2:1—4:1—
15	» (15)	0.000	0.801	0.521	1.15	3:2—4:1—
16	» (16)	0.040	0.912	0.850	1.76	3:2—4:1—
17	» (17)	0.768	1.603	0.250	1.85	2:1—4:1—
18	» (18)	0.273	1.503	0.460	1.96	2:1—4:1—
19	» (19)	0.119	1.250	0.483	1.73	2:1—4:1
20	H & F (1)	0.025	0.658	0.465	1.12	2:1—4:1—
21	» (5)	0.226	0.774	0.368	1.14	2:1—4:1—
22	H.E & W. Mont.	0.034	0.472	0.602	1.07	2:1—4:1
23	» Bent A.	0.485	0.685	0.225	0.91	2:1—4:1—

We may, therefore, proceed to examine the chemical analyses by the method described above, on the assumption that the minerals analysed are pure montmorillonites having the type *D* structure. The various replacements are given in table IV, the analyses being taken from papers by Ross and Shannon (9), Hendricks and Fry (8), and Hofmann, Endell and Wilm (6). The numbers in brackets in this table are those used by the authors.

It will be seen that of the 23 analyses only 7 and 11 show poor agreement with the type of lattice chosen. In the case of 7 the clay had been treated with acid to remove impurities. It was thus a hydrogen clay and allowance should be made for the exchangeable hydrogen. Such a correction would bring the analysis into agreement with the rest. No explanation can be offered of the lack of agreement for No. 11.

In (a) and (b) (table IV) the *Si* layers gave values higher than 8.

In this table analyses 18, 19 and 21 are of clays rich in potassium. These are regarded by Wherry, Ross and Kerr (13) as distinct minerals on the basis of additional lines in the X-ray photographs. Hendricks and Fry have also found additional lines (No. 21), but suggest that quartz may be present. Hofmann, Endell and Wilm (14) support this last interpretation. The analytical results are inconclusive. The fit is still good if 20% of the silica is supposed to be free. Alternatively the lattice itself might be richer in silica corresponding to types *A*, 4:1; *B*, 3:1 or *C*, 5:2.

*Beidellite*. The similarity between montmorillonite and beidellite, as revealed by X-ray methods is very close. Hofmann, Endell and Wilm find not only that their (*hk*0) reflections are the same, but that beidellite also shows the (00*l*) spacings which vary with water content. There would seem, therefore, to be considerable justification for their assumption that the structures are of the same general type. The five available analyses of beidellite given by Ross and Shannon (15 and 10) are, therefore, recalculated on the assumption that type *D* is correct and the necessary substitutions are listed in table V.

Table V. Replacements in Beidellite. Unit cell with 4 *Al* and 8 *Si*.

No.	Authors	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>Fe</i>	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>Mg Ca</i>	Atoms <i>Si</i> repl. by <i>Al</i>	Cations per unit cell.	Range of types
1	R & S	0.312	0.101	1.230	1.33	3:2—2:1
2	»	0.458	0.000	1.360	1.36	3:2—2:1
3	»	0.990	0.200	0.840	1.01	3:2—3:1
4	»	0.092	0.000	1.062	1.06	3:2—2:1
5	»	2.208	0.215	0.704	0.92	3:2—3:1

Analyses 1, 2 and 3 do not fit the lattice types, such as *B*, 3:1, which are richer in silica. The sum of *Si*, *Al* and *Fe* is markedly greater than the theoretical in these cases. This affords valuable confirmatory evidence that *D* is correct, since it is the only type fitting both the montmorillonite and beidellite analyses.

The differences between the two minerals are thus seen to be due to the predominating replacements. In the montmorillonites with the exception of No. 22, the substitution of *Mg* for *Al* is greater than that of *Al* for *Si*. In the beidellites, the replacement of *Si* by *Al* greatly predominates. In both classes the replacement of *Al* by *Fe* varies greatly.

*Nontronite*. If Larsen and Steiger (16) are correct in their assumption that nontronite and beidellite form a single series with iron replacing aluminium then the analyses of nontronite should also fit into the general type *D*. Unfortunately, there are no X-ray studies of nontronites and the chemical evidence alone is probably less reliable than for montmorillonite and beidellite. The fifteen analyses selected by Larsen and Steiger have been recalculated to type *D*, 2:1 and where this does not fit well other types have been tried. Eight analyses belong to type *D*, one to type *F*, 1:1 (kaolinite type) and six are intermediate and accord reasonably

Table VI. Replacements in Nontronite (Chloropal).

Analyst	Variety Name	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>Fe</i>	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>Mg, Ca</i>	Atoms <i>Si</i> repl. by <i>Al, Fe</i>	Cations per unit cell.	Range of types
Type <i>D</i> , 2:1.						
Bergemann	Graminite	3.425	0.26	1.13	1.39	3:2—3:1
Shannon	Nontronite	3.684	0.28	0.56	0.84	3:2—5:2
Dufrénoy	Nontronite	3.978	0.07	0.87	0.94	1:1—2:1
Johns	Nontronite	4.000	0.00	0.71	0.71	3:2—2:1
Berthier	Nontronite	3.700	0.13	0.54	0.67	2:1
Schrauf	Chloropal	3.632	0.58	0.84	1.42	3:2—5:2
Hillebrand	Morencite	3.308	0.69	0.66	1.31	3:2—4:1—
Steiger	Nontronite	3.710	0.27	0.52	0.79	3:2—3:1
Type <i>E</i> , 3:2.						
Collins	Graminite	4.745	0.04	0.57	0.61	3:2
Katzer	Pinguite	7.610	0.17	0.05	0.22	3:2
Korer	Nontronite	7.560	0.24	0.09	0.33	3:2
Jacquelain	Nontronite	7.515	0.00	0.43	0.11	3:2
Zambonini	Müllerite	6.632	0.13	0.01	0.14	3:2
Weibull	Müllerite	5.774	0.25	0.55	0.80	3:2—2:1
Type <i>F</i> , 1:1.						
Katzer	Hoefertite	3.812	0.00	0.00	0.00	1:1



well with type *E*, 3:2. It would appear, therefore that two and possibly three structures are involved. The conclusion that beidellite and nontronite form a single series is substantiated, but at the same time the older view that iron minerals analogous to kaolin also exist receives support. The results are presented in table VI.

It is clear that further work on these iron silicates is urgently needed.

### Examination of Clay Fractions.

Complete chemical analyses have been made of the fractions obtained from bentonite, Putman clay and Rothamsted clay, whose mineralogy has been dealt with in a previous publication (12b). Every effort was made to attain the highest accuracy, but the small quantities available (1—2 gm in most cases) caused the limits to be somewhat wider than those laid down by Hillebrand. The standard procedure was slightly modified as follows.

After fusion, separation of silica and double precipitation of sesquioxides, the latter were dissolved in hot dilute  $H_2SO_4$  (after Jakob) and the volume was made up to 250 ml. Half was taken for the determination of the total sesquioxide group and half for that of total iron by reduction with  $SO_2$ , and titration with  $N/20 KMnO_4$ . This liquid was then used for the colorimetric estimation of titanium, and finally the phosphorus was precipitated with ammonium molybdate. The ignited sesquioxides from the first portion were fused with bisulphate and traces of manganese present were determined colorimetrically in nitric acid solution with sodium periodate. In a similar way the *Mn* present in the *CaO* and  $Mg_2P_2O_4$  were found, so that the total *Mn* was estimated without the necessity of using a further portion of clay. The alkalis were determined by the Adam Smith method in nickel crucibles and from the mixed chlorides sodium was estimated directly as sodium zinc uranyl acetate and potassium got by difference. The results are reported on the basis of clay dried to constant weight at  $110^\circ C.$ , the exchange capacity being calculated also in milliequivalents per 100 gm. clay dried at  $110^\circ C.$

In tables 8, 9, and 10 + indicates that complete duplicate analyses were carried out; N.D. signifies no determination.

A. *Bentonite*. The analytical results have been recalculated to type *D*, 2:1. They are then easily compared with the optical data previously obtained. The two coarsest fractions  $> 5\mu$  need not be discussed as optically they are obvious mixtures.

(3) Fraction  $5\mu$ — $2\mu$ . The analytical figures show a considerable excess of silica over that demanded by type *D*. The optical results

indicate that this can only be present as cristobalite. Some 40—50% of the  $\text{SiO}_2$  must be assumed to be present in this form in order to account for the results.

Table VIII. Analyses of Bentonite Fractions. (Hydrogen clays).

	$20\ \mu-5\mu^+$	$5\ \mu-2\mu^+$	$2\ \mu-1\ \mu$	$1\ \mu-500\text{m}\mu$	$500-200\text{m}\mu$	$<200\text{m}\mu$
$\text{H}_2\text{O}$	4.78	5.47	6.32	8.99	9.07	11.72
$\text{SiO}_2$	71.24	69.34	67.16	62.79	61.65	59.47
$\text{TiO}_2$	0.87	0.96	0.61	0.94	1.47	0.66
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.23	1.55	1.70	2.98	0.76	1.19
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.74	14.24	17.19	16.92	19.62	19.11
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.58	3.18	3.70	3.76	3.92	3.60
$\text{FeO}$	0.51	N.D.	0.06	N.D.	N.D.	N.D.
$\text{MnO}$	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	Tr.
$\text{CaO}$	3.64	1.28	0.78	0.42	1.20	0.21
$\text{MgO}$	1.68	2.63	3.00	3.17	3.34	3.51
$\text{Na}_2\text{O}$	0.87	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{K}_2\text{O}$	0.81	0.32	0.08	0.12	0.12	0.03
Total	99.99	99.47	100.62	100.10	101.15	99.50
Ex. Cap.	—	14.2	35.6	67.3	75.4	80.3

Table IX. Analyses of Putnam Clay Fractions (Hydrogen clays).

	$20\ \mu-5\mu^+$	$5\ \mu-2\mu^+$	$2\ \mu-1\ \mu$	$1\ \mu-500\text{m}\mu$	$500-200\text{m}\mu$	$200-100\text{m}\mu$	$<100\text{m}\mu^+$
$\text{H}_2\text{O}$	1.42	9.46	5.49	8.24	8.90	9.97	13.05
$\text{SiO}_2$	83.66	57.18	64.52	57.40	50.88	48.66	49.50
$\text{TiO}_2$	1.20	1.10	1.18	1.82	1.82	1.49	0.70
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.78	1.34	2.99	3.31	4.06	1.96	2.16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6.95	19.53	16.64	19.03	23.68	26.60	21.74
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.52	6.63	4.22	5.32	7.12	7.61	8.81
$\text{FeO}$	0.23	0.25	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.42
$\text{MnO}$	Tr	0.02	0.01	0.01	Tr.	0.01	0.02
$\text{CaO}$	0.57	0.97	0.39	0.48	0.15	0.19	0.28
$\text{MgO}$	0.53	1.64	1.29	1.77	1.16	1.96	1.99
$\text{Na}_2\text{O}$	0.93	0.86	0.55	0.36	0.29	0.25	0.44
$\text{K}_2\text{O}$	2.10	1.08	1.60	2.26	1.50	1.78	0.94
Total	99.89	100.06	98.87	100.00	99.56	100.48	100.03
Ex. Cap.	—	6.3	21.7	32.1	50.1	53.1	63.5

(4) Fraction  $2\ \mu-1\ \mu$ . Similar to the  $5\ \mu-2\ \mu$  fraction, but with 20—25% or more of the silica present as cristobalite.

(5)  $1\ \mu-500\text{m}\mu$ . Here again it is necessary to assume the presence of 15—60% of cristobalite, in spite of the fact that the  $\text{SiO}_2$  percentage is less than that of the  $2\ \mu-1\ \mu$  fraction. This is compensated by the higher content of phosphorus and titanium.

Table X. Analyses of Rothamsted Clay Fractions (Hydrogenclays).

	20 $\mu$ —5 $\mu$	5 $\mu$ —2 $\mu$	2 $\mu$ —1 $\mu$	1 $\mu$ —500 m $\mu$	500—200 m $\mu$	200—100 m $\mu$	< 100 m $\mu$ +
<i>H<sub>2</sub>O</i>	1.72	2.61	5.28	10.55	11.83	11.03	13.20
<i>SiO<sub>2</sub></i>	82.05	76.89	67.48	47.48	42.90	40.68	45.04
<i>TiO<sub>2</sub></i>	1.54	1.13	1.79	2.20	2.34	1.66	0.53
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0.49	0.70	0.80	0.46	0.31	0.48	0.58
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	7.26	10.31	13.87	22.61	25.28	31.65	24.51
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	2.58	2.91	5.20	10.61	12.33	8.91	11.90
<i>FeO</i>	N.D.	N.D.	0.92	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<i>MnO</i>	0.03	0.01	0.06	0.05	0.05	0.03	0.03
<i>CaO</i>	0.56	0.26	0.32	0.56	0.44	0.00	0.00
<i>MgO</i>	0.69	0.97	1.45	1.93	1.72	2.01	1.91
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	1.06	1.13	0.74	0.56	0.37	0.23	0.20
<i>K<sub>2</sub>O</i>	1.96	2.50	2.86	3.24	2.68	2.33	1.65
Total	99.94	99.42	100.75	100.25	100.22	99.01	99.55
Ex. Cap.	—	4.2	14.2	25.9	30.8	36.5	53.8

(6) 500—200 m $\mu$ . Type *D* fits the analyses well. Table XI gives details of the required replacements.

(7) < 200 m $\mu$ . Here again is an excellent fit according to type *D* (table XI).

It would be possible to explain the high silica figures for the 2  $\mu$ —1  $\mu$  and 1  $\mu$ —500 m $\mu$  fractions by, assuming the presence of homogeneous material of type *B*, but an even more siliceous type would be necessary for the 5  $\mu$ —2  $\mu$  fraction. It is more satisfactory, therefore, to assume that cristobalite is mixed with a normal montmorillonite of type *D*. The occurrence of this variety of silica in clays has been noted by other workers (14, 17) using X-ray methods.

B. *Putnam Clay*. This clay has been examined by Hofmann, Endell and Wilm who have shown that it gives the same X-ray photograph as montmorillonite, including the variable (00 $l$ ) spacings. They found that the natural clay contained some quartz which, however, was absent from their colloidal fractions. (The author is deeply indebted to Dr. Endell for a private communication of these results.)

The optical studies previously reported (12b) showed that the clay was a homogeneous beidellite from 500 m $\mu$  downwards, but in the fractions 2  $\mu$ —500 m $\mu$  indications of unidentified minerals were found. The analyses of the fractions from 2  $\mu$  downwards have been recalculated to Type *D*, 2:1 with the following results.

(4) Fraction 2  $\mu$ —1  $\mu$ . On recalculating the analysis to type *D* the silica is found to be too high. The optical results are in agreement with

the conclusion that quartz may be present but the density found 2.47—2.58 is unusually low. It is possible that the beidellite may coagulate with the quartz giving intermediate densities such as those found. From the analysis about 30% of the silica must be present as free quartz in order to make a good fit.

(5) Fraction  $1\mu$ —500  $m\mu$ . Here some 15% of the silica must be assumed to be present as quartz in order to fit the analysis to type *D*.

(6) Fraction 500—200  $m\mu$ . The analysis confirms the optical evidence that homogeneous material of the beidellite type is present. The high phosphorus content is noteworthy (see later). The necessary replacements for the type *D* are given in table XI.

(7) Fraction 200—100  $m\mu$ . This fraction is also a pure beidellite and fits type *D* excellently (table XI).

(8) Fraction  $< 100\ m\mu$ . A pure beidellite similar to the two previous fractions. (table XI.)

In this clay, as in the bentonite, only the fractions  $< 500\ m\mu$  have proved homogeneous. The optical observations have proved a reliable guide to the mineral composition of the coarser fractions, although it was not realised, when they were made, that cristobalite and quartz were actually the impurities concerned.

Table XI. Replacements in Bentonite. Putnam and Rothamsted Clay Fractions.

Clay Fraction	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>Fe</i>	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>Ti</i>	Atoms <i>Al</i> repl. by <i>MgCa</i>	Atoms <i>Si</i> repl. by <i>Al</i>	Atoms <i>Si</i> repl. by <i>P</i>	Cations per unit cell
<i>B</i> 200—500 $m\mu$	0.371	0.140	0.725	0.147	0.081	0.65
<i>B</i> » (— <i>P</i> )	0.377	0.142	0.716	0.110	—	0.68
<i>B</i> $< 200\ m\mu$	0.354	0.065	0.702	0.073	0.132	0.64
<i>B</i> » (— <i>P</i> )	0.363	0.067	0.695	0.015	—	0.65
<i>P</i> 500—200 $m\mu$	0.704	0.180	0.308	0.860	0.451	0.60
<i>P</i> » (— <i>P</i> )	0.766	0.195	0.257	0.720	—	0.78
<i>P</i> 200—100 $m\mu$	0.761	0.148	0.243	1.312	0.218	1.19
<i>P</i> » (— <i>P</i> )	0.792	0.154	0.218	1.265	—	1.33
<i>P</i> $< 100\ m\mu$	0.915	0.073	0.364	0.896	0.253	0.93
<i>P</i> » (— <i>P</i> )	0.960	0.076	0.334	0.820	—	1.09
<i>R</i> $1\mu$ —500 $m\mu$	1.112	0.230	0.272	1.326	0.054	1.31
<i>R</i> 500—200 $m\mu$	1.318	0.247	0.061	1.855	0.037	1.63
<i>R</i> 200—100 $m\mu$	0.943	0.175	0.000	2.212	0.057	1.98
<i>R</i> $< 100\ m\mu$	1.275	0.057	0.060	1.512	0.070	1.45

C. *Rothamsted Clay*. The optical studies led to the conclusion that whereas the fractions down to  $1\mu$  were a heterogeneous mixture of mine-



erals, the three fractions from  $1\ \mu$  to  $100\ m\mu$  consisted chiefly of beidellite minerals containing a considerable amount of iron. The  $< 100\ m\mu$  fraction was distinctly different. The analyses of these four fractions only have been recalculated.

(5) Fraction  $1\ \mu$ — $500\ m\mu$ . The silica figure is too high for the kaolinite type *F*, 1:1 and good agreement is obtained both with the montmorillorite type *D*, 2:1 (table XI) and with the more siliceous type *B*, 3:1.

(6) Fraction  $500$ — $200\ m\mu$ . Good agreement is here only possible for type *D* (table XI). The bases are too high for type *F*, and too low for type *B*.

(7) Fraction  $200$ — $100\ m\mu$ . Type *F* gives the nearest approximation, the framework atoms being high for type *O* (table XI). It seems probable that here there is some admixture of clays like kaolinite or halloysite. Good agreement is obtained on the assumption that 30% of the silica is present as kaolinite or halloysite.

(8) Fraction  $< 100\ m\mu$ . Already discussed under „Recalculation of Analyses“. Either type *D* (table XI) or *B* fits the analysis.

*Replacement of Silicon by Phosphorus.* Certain of the Putnam clay and bentonite fractions contain so much phosphorus that it seemed possible to determine whether it forms part of the lattice or is simply mixed with the clay as a hydrated phosphate of aluminium or iron. The amounts present are too great to be ascribed to adsorption at the outer surface of the clay. In table XI the fit has been tested firstly on the assumption that all constituents belong to the clay, and secondly after the phosphorus has been subtracted along with aluminium and oxygen to correspond with the formula  $AlPO_4$ . The replacements needed to fit this second alternative are distinguished in table XI by ( $-P$ ). It will be seen that the elimination of the phosphorus only causes slight changes in the replacements. It is not possible, therefore, from these figures to prove conclusively that phosphorus is part of the lattice, although spatially it is a highly probable type of replacement,  $P \cdot Al$  taking the place of  $2Si$ .

*Replacement of Aluminium by Titanium.* It has been assumed in calculating table XI that tetravalent titanium replaces aluminium. On the other hand, the presence of uncombined colloidal  $TiO_2$ , and its elimination from the results does not cause any serious discrepancy in the fit. Hence, the presence of titanium in the lattice is not definitely proved; if present, it is most likely to be in the tetravalent condition. On spatial grounds, its presence is highly probable.

*Exchangeable Cations.* We have now to consider how the cations

which balance the negative charge on the three layers of the lattice framework are distributed. The electrical forces act under two types of restraint, the first due to the geometrical considerations which make certain positions specially suitable for certain cations, and the second due to the water between the framework layers. The water molecules will act as dipoles and will tend to decrease the attraction between the cations and the charged framework. The most perfect geometrical fit is that of magnesium atoms in the vacant spaces of the  $Al_2(OH)_6$  layers. It is highly probable that magnesium will only be exchangeable when more magnesium atoms are present than are needed to balance the negative charge on the  $Al_2(OH)_6$  layers. Cations can also be accommodated in the  $Si_2O_5(OH)_2$  layers and possibly also between the layers. Thus, the distribution of cations between the framework as a whole and the spaces which separate complete framework units will be determined by the complex forces operating when the clay lattice is built up. The cations which are associated with water molecules in these comparatively wide spaces serve to hold adjacent layers together (as do the potassium ions in mica) and it seems probable that these cations form the bulk of the exchangeable bases. The mono and bivalent bases present in clays thus fall into four categories. (1) Those needed to complete the framework, chiefly *Mg* replacing *Al*. (2) Those which partly balance the charge on the framework and are incorporated within it. *Mg*, *K*, *Na* and *Ca* may all be present in this non-exchangeable form. (3) Exchangeable cations which also contribute to balancing the charge on the framework, but which are situated between the layers and are there associated with water molecules. (4) Cations of the electrical double layer surrounding the particles.

Unfortunately the only data available on the composition of single clay minerals of known exchange capacity are those for eight clay fractions, whose lattice characteristics are summarized in table XI. (Rothamsted 200—400  $m\mu$  fraction must be omitted as it is probably a mixture.) Table XII gives details of the non-framework cations for these hydrogen clays. It will be seen that great variation is possible both in the proportions of non-exchangeable to exchangeable cations and in the relative amounts of the different non-exchangeable cations. In the bentonite fractions the whole of the magnesium present is needed for the framework and the balancing cations are almost completely exchangeable. In the Rothamsted clay fractions, the non-exchangeable cations predominate, whilst the Putnam fractions occupy an intermediate position. The causes of the variations cannot yet be established.

Table XII. Exchangeable and non-exchangeable cations per unit cell.

Clay	<i>Ex. H</i> (Equivs.)	Non-exchangeable cations (atoms)			
		<i>Mg</i>	<i>Ca&amp;Mn</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>
<i>B</i> 200—500 mμ	0.571	0.000	0.064	0.000	0.019
< 200 mμ	0.632	0.000	0.042	0.000	0.005
<i>P</i> 500—200 mμ	0.394	0.000	0.000	0.043	0.252
200—100 mμ	0.526	0.145	0.029	0.064	0.304
< 100 mμ	0.530	0.046	0.043	0.118	0.166
<i>R</i> 1 μ—500 mμ	0.217	0.128	0.090	0.151	0.576
500—200 mμ	0.264	0.303	0.073	0.102	0.487
< 100 mμ	0.460	0.345	0.003	0.055	0.300

*Discussion.* From the purely chemical standpoint the most interesting of the many problems arising from the new conceptions of the structure of the base exchange clays is that of the choice between the symmetrical and unsymmetrical layer formulae. The evidence is not yet sufficient to distinguish finally between them. The fact that hydrogen clays on treatment with neutral salts liberate aluminium instantaneously (18) would seem to favour the unsymmetrical structure —*Si*—

—*Si*—, since here the exchangeable hydrogen is actually in contact —*Al*—

with the  $Al_2(OH)_6$  layer. On the other hand, if this were the case one would expect that repetition of the treatment would continue to liberate aluminium until the whole of the  $Al_2(OH)_6$  layer had been dissolved. This is found not to be the case. After a few treatments only minute traces of aluminium are liberated and the total amount set free in the whole sequence of experiments does not exceed 2% of the clay in the cases studied in this laboratory (putnam clay and bentonite). It seems, therefore, that the *Al* must be liberated partly from the external surfaces of the particles and partly from the *Si* layers in which *Al* replaces some of the *Si*. The chemical evidence is thus essentially in agreement with the symmetrical structure for the base exchange clays.

A further point of great importance is the question of the variations possible in the kaolinite—halloysite type of lattice. There would seem no reason why there should not be substitution of *Mg* for *Al* and of *Al* for *Si* in this type, which would lead to clays with appreciable cation content and possibly also to base exchange clays. The analyses of halloysite given by Ross and Kerr (19) do not show this effect appreciably. Their samples were very carefully selected for their purity and contain

little iron. It is possible that greater variations in composition, analogous to those found in the montmorillonite series, may still be found amongst the naturally occurring halloysite clays.

It is proposed to deal elsewhere with the application of these conceptions of clays to the particular problems associated with soils.

### Summary.

1) It is shown that the complete chemical analyses of montmorillonite and beidellite are in accord with the type of structure proposed by Hofmann, Endell and Wilm, with two silica layers and one alumina layer.

2) Montmorillonite, beidellite and some of the nontronites are members of a single series. In montmorillonites the chief lattice replacement is that of magnesium for aluminium, in the beidellites that of aluminium for silicon predominates; in many nontronites each of these is overshadowed by the substitution of iron for aluminium. Other nontronites correspond more nearly to formulae of the kaolinite type.

3) Two other replacements are probable; tetravalent *Ti* may take the place of *Al*; *P Al* may enter the silica layers in place of *2Si*.

4) The analyses of the fractions of a bentonite, Putnam clay and Rothamsted clay have been interpreted and agree well with the conclusions previously arrived at by purely mineralogical methods.

### References.

1. Pauling, L., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **16** (1930) 423 and 578.
2. Gruner, J. W., Z. Kristallogr. **88** (1932) 75.
3. Gruner, J. W., Z. Kristallogr. **88** (1934) 442.
4. Gruner, J. W., Z. Kristallogr. **88** (1932) 394.
5. Mehmel, M., Z. Kristallogr. **90** (1935) 35.
6. Hofmann, U., Endell, K., and Wilm, D., Z. Kristallogr. **86** (1933) 340.
7. Kelley, W. P., Dore, W. H., and Brown, S. M., Soil Science **31** (1931) 25.
8. Hendricks, S. B., and Fry, W. H., Soil Science **29** (1930) 457.
9. Ross, C. S., and Shannon, E. V., J. Washington Acad. Sciences **15** (1925) 467.
10. Ross, C. S., and Shannon, E. V., J. Amer. ceram. Soc. **9** (1926) 77.
11. Nagelschmidt, G., Z. Kristallogr. **87** (1934) 420.
12. Marshall, C. E., a) Trans. Faraday Soc. **26** (1930) 473; b) Z. Kristallogr. **90** (1935) 8.
13. Wherry, E. T., Ross, C. S., and Kerr, P. F., Colloid Symposium Annual. **1930** 491.
14. Hofmann, U., Endell, K. and Wilm, D., Angewandte Chemie **47** (1934) 539.
15. Ross, C. S., and Shannon, E. V., J. Washington Acad. Sci. **15** (1925) 467.
16. Larsen, E. S., and Steiger, G., Amer. J. Sci. **15** (1928) 1.



17. Endell, K., Hofmann, U., and Wilm, D., *Sprechsaal* 1 (1934) No. 20—22.
18. Paver, H., and Marshall, C. E., *J. Soc. chem. Ind.* 53 (1934) 750.
19. Ross, C. S., and Kerr, P. F., U. S. Geological Survey. Prof. paper. 485 — G. 1934.

Department of Agriculture, The University, Leeds.

Received 22 June 1935.

**Note** (added in proof).

Mr. M. H. Hey (British Museum) has pointed out to me that the maximum and minimum values of the possible ratios of *Si* layers to *Al* layers may be derived as follows. From the analytical figures the constituents are first calculated as gram atoms per 100 or per  $10^6$  grms. clay.

*Minimum Value.* To *Si* add *P* and *Al* equivalent to the *P*. To the remainder of the *Al* and  $Fe^{III}$  add the  $Ti^{IV}$  and *Mg* equivalent to the  $Ti^{IV}$ , also  $Fe^{II} + Mg + Mn + Ca$  equivalent to the  $Na + K + H$ . Any remaining  $Fe^{II} + Mg + Mn + Ca$  is divided between the *Al* layer and the cations in the ratio 2:1. Should the  $Na + K + H$  be in excess of the  $Fe^{II} + Mg + Mn + Ca$  the whole of the latter goes in the *Al* layer whilst *Al* to correspond to the excess of  $Na + K + H$  has to be accommodated in the *Si* layer.

*Maximum Value.* To the  $Al + Fe^{III}$  is added *Mg* equivalent to the  $Ti^{IV}$ . The remainder of the *Mg* along with  $Fe^{II} + Mn + Ca + Na + K + H$  is then assumed to balance the charge in the *Si* layers caused by substitution of *Al* for *Si*. To the *Si* layers must also be added *P* and *Al* equivalent to *P*.

A similar method can be used to find the maximum and minimum possible amounts of a known impurity like quartz, given the lattice type of the clay mineral.

---

# An X-Ray Examination of Methylene Blue.

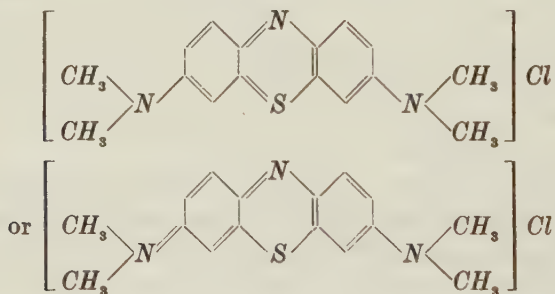
By

W. H. Taylor, Leverhulme Research Fellow, Crystallographic Laboratory, Cambridge.

## I. Introduction.

This paper contains an account of measurements made on methylene blue and some of its analogues. The constitution of this compound is not fully determined chemically insofar as the nature of the binding between the chlorine (or bromine or iodine) atom and the remainder of the molecule is unknown, and the investigation to be described was undertaken with a view to a complete determination of the structure which would decide this question.

The formula of methylene blue  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  is written in one of the two forms



the ortho-quinonoid and para-quinonoid structures respectively. It is usually supposed that the compound is ionic and that the chlorine ion is bound electrostatically either to the sulphur atom (if the ortho-structure is correct) or to the  $=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  group (if the para-structure is correct).

The materials used in the present work are the methylene blue (sulphur) chloride, bromide, and iodide, and the analogous selenium bromide: all were crystallised from water or dilute hydrochloric acid, and all contain some water of crystallisation. With the exception of one form of the sulphur iodide all the crystals are interpenetration twins, and they do not form a completely isomorphous series; the degree of hydration also appears to be different in the different members of the group.

The following Sections II, III, IV, and V give details of the measurements made on the (sulphur) chloride, bromide, and iodide, and selenium bromide, respectively, and contain observations of purely crystallo-

graphic interest. Section VI contains some suggestions with regard to the structures, together with the evidence on which these suggestions are based, and a discussion of their interesting features.

## II. The sulphur chloride.

Crystals from dilute hydrochloric acid are elongated plates which when sufficiently thin are blue by ordinary transmitted light; thick crystals are opaque and have a brilliant golden-green metallic lustre. The crystals usually grow as sheaf-like parallel aggregates of plates, each plate shows twin-bands nearly parallel to the direction of elongation, and even small fragments apparently free from twinning prove (on examination with X-rays) to be interpenetration twins.

When viewed by plane polarised transmitted light, thin crystals are bright blue when the vibration direction is parallel to the elongation direction (needle axis), and purple-brown when the vibration-direction is at right-angles to the needle axis (Figure 1a). The extinction directions are approximately parallel and perpendicular to the needle axis, and in convergent light an optic figure is observed which indicates large optic axial dispersion, the brushes being red near the centre of the field, blue on the other side. The vibration directions  $\alpha$  and  $\beta$  lie in the plane of the crystal plate,  $\alpha$  being parallel to the needle axis, and  $\gamma$  is perpendicular to the plate. The twinning, revealed in convergent light by a blue band crossing the optic figure, renders impossible any accurate measurement of the optical properties.

The crystals show neither piezo- nor pyro-electric effect, as would be expected on account of the intimate twinning even if the individual crystals were polar. The density of the crystals, measured by flotation in a mixture of  $CS_2$  and  $CHCl_3$  is 1.29.

X-ray oscillation photographs and Weissenberg equatorial photographs indicate that the unit cell is monoclinic with angle  $\beta = 97^\circ$  and with axial lengths  $a = 9.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 31.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.9 \text{ \AA}$ . Here the  $c$ -axis is the needle axis and the  $b$ -axis is normal to the plate face, and the mode of twinning is as indicated in Figure 1b, where  $a_1, b_1, c_1$  are the axes of one individual and  $a_2, b_2, c_2$  are those of the other individual of the twin. As would be expected with this orientation of twins, oscillation photographs about the needle axis show only one set of layer lines corresponding to  $c = 6.9 \text{ \AA}$ , oscillation photographs about the normal to the plate show only one set of layer lines corresponding to  $b = 31.3 \text{ \AA}$ , while oscillation about a third direction perpendicular to both  $b$  and  $c$  axes produces two sets of layer lines at an angle of approximately  $14^\circ$ ; a tilt of  $7^\circ$  either way

brings axis  $a_1$  or axis  $a_2$  parallel to the rotation axis. Also an equatorial Weissenberg photograph with  $c$ -axis (needle axis) as rotation axis is identical with that which would be obtained from a single crystal with the unit cell specified above, while a similar photograph with  $b$ -axis (plate normal) as rotation axis is a twin photograph which can be indexed completely on the assumption that Figure 1b represents correctly the orientation of the twins.

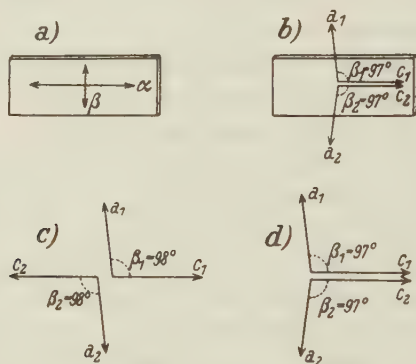


Figure 1.

- Optics and habit of methylene blue chloride. The fast vibration-direction ( $\alpha$ ) is parallel to the needle axis, the slow vibration-direction ( $\gamma$ ) is normal to the plate face. Vibrations  $\alpha$  are blue, vibrations  $\beta$  are purple-brown.
- Twinning of methylene blue chloride. The axes  $b_1$  and  $b_2$  of the two individuals are normally up and down from the plate face, respectively.
- Twinning of the iodide II. The axes  $a_1$  and  $a_2$  are parallel,  $c_1$  and  $c_2$  are parallel,  $b_1$  and  $b_2$  are nearly normal to the plane  $a_1 a_2 c_1 c_2$  but are inclined at an angle of approximately  $4^\circ$ .
- Twinning of the sulphur bromide and selenium bromide. Axes  $a_1 c_1 c_2$  lie in the plane of the diagram, and  $b_1$  is normally up from that plane. Axis  $a_2$  is tilted below the plane  $a_1 c_1 c_2$  by rotation about  $c_2$  and axis  $b_2$  is correspondingly tilted from the normal, through  $3^\circ$  in the sulphur bromide, through  $9^\circ$  in the selenium bromide.

The measured density (1.29) and cell dimensions lead to a molecular weight of 395, assuming 4 molecules per unit cell; this corresponds closely with the value calculated for  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot nH_2O$  if  $n = 4$ , viz. 391. In the chemical literature pure methylene blue (chloride) is said to crystallise with 3 water molecules per molecule of methylene blue, which would give a molecular weight of 373. Although great accuracy is not claimed for our measurements of cell dimensions and density, it seems more probable that the methylene blue molecule crystallises with 4 water molecules — i. e. 16 per unit cell altogether.



The Weissenberg photographs show that all reflections of the type  $\{h0l\}$  are absent if  $l$  is odd, and show even orders of  $(0k0)$  up to  $(0.18.0)$ , but no odd order of  $(010)$ ; the space group is therefore  $C_{2h}^5-P2_1/c$ , since no other halvings are observed.

### III. The sulphur bromide.

The flattened needle (or elongated plate) crystals show a metallic lustre by reflected light, and blue coloration by transmitted light, similar to those of the chloride. When viewed by transmitted polarised light the crystal is light blue when the vibration direction is parallel to the needle axis and purple black when it is at right angles to it; the extinction directions are parallel and perpendicular to the needle axis. No optic figure could be obtained.

The crystals show neither piezo- nor pyro-electric effect. The density measured by flotation in a mixture of  $CS_2$  and  $CHBr_3$  is 1.44.

Oscillation and Weissenberg photographs again reveal twinning, and indicate a unit cell which is monoclinic with angle  $\beta = 97^\circ$ , and axes  $a = 9.7 \text{ \AA}$ ,  $b = 31.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.9 \text{ \AA}$ . The  $c$ -axis is again the needle axis, but the  $b$ -axis is now parallel to the plate face of the crystal, not normal to it as in the chloride. The twinning is slightly different from that in the chloride and cannot be determined with such certainty. In order to arrive at the observed orientation in the bromide the two individuals must first be placed as in the chloride twins, and afterwards one individual must be rotated about its  $c$ -axis so that the axes  $b_1$  and  $b_2$  no longer coincide; the amount of this rotation about the  $c$ -axis is estimated as approximately  $3^\circ$  (see Figure 1d).

The measured density (1.44) and cell dimensions lead to a molecular weight of 450, again assuming 4 molecules per unit cell; the value calculated for  $C_{16}H_{18}N_3SBr \cdot nH_2O$  is 454 for  $n = 5$ .

The halvings are the same as in the chloride, and there is a close similarity in the relative intensities of reflection for the two crystals, so that they may be assumed isomorphous except that the bromide probably crystallises with 5 molecules of water instead of 4 in the case of the chloride.

### IV. The sulphur iodide.

The iodide exists in two forms which may sometimes be distinguished by external examination; the first, which we shall call iodide I, is triclinic and grows in the form of flat needles similar in appearance to the bromide but sometimes untwinned; the second (iodide II) is monoclinic or pseudomonoclinic, is always in the form of interpenetration twins, and

may have the fine needle habit similar to the bromide, or may form thick rods up to 2 or 3 mm. in length. The last form is obviously a composite crystal, having the appearance of a pile of thin plates stacked vertically, and resembles in appearance the very thick methylene blue chloride crystals which can be grown from solution.

#### A. Iodide I.

Very thin crystals of iodide I are almost opaque, but in polarised light they show dichroism comparable with that shown by the chloride and bromide, transmitted light being blue when the vibration direction is approximately parallel to the needle axis and red-brown when it is perpendicular to that axis. Extinction is inclined to the needle axis, and no axial figure could be obtained.

Careful examination revealed no trace of piezo- or pyro-electric effect. The density measured by flotation in a mixture of  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CHBr}_3$  is 1.68, though it should be noted that this value may be somewhat inaccurate ( $\pm 0.04$ ) because of the few very small crystals available.

Oscillation and Weissenberg photographs indicate a simple triclinic unit cell with axes  $a = 16.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.8 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.9 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98^\circ$ ,  $\beta = 95^\circ$ ,  $\gamma = 89^\circ$ ; here the  $c$ -axis is the needle axis and the  $b$ -axis is approximately normal to the plate face; it is clear that iodide I is not isomorphous with the chloride and bromide, though there is a simple relationship between the triclinic cell and the monoclinic cell (see Table I and Section VI). The measured cell dimensions and density give a molecular weight of 460, assuming 4 molecules per unit cell, which may be compared with molecular weight 465 for  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S I} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  with  $n = 3$ .

#### B. Iodide II.

No optical data were obtained for thick crystals of iodide II, but they were tested for pyro-electric effect, with negative results. The measured density is 1.64.

Oscillation photographs are explained on the assumption of a pseudomonoclinic unit cell with  $a = 14.8 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.7 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 98^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , the composite crystals being built up from two individuals in the relative positions indicated in Figure 1c. In this figure the axes  $c_1$  and  $c_2$  are parallel, as are  $a_1$  and  $a_2$ , and the axes  $b_1$  and  $b_2$  are inclined at a small angle (circa  $4^\circ$ ) instead of coinciding as would be the case with a truly monoclinic crystal. The  $c$ -axis is again the needle axis, but the  $b$ -axis is parallel to the plate face as in the bromide.

From the measured cell dimensions and density the molecular weight is 430, assuming 4 molecules per unit cell, which may be compared with

429 calculated for  $C_{16}H_{18}N_3S \cdot n H_2O$  with  $n = 1$ . The pseudomonoclinic space group has not been determined.

### V. The selenium bromide.

The crystals obtained from water are flat needles, deep blue and practically opaque so that optical measurements cannot be made. The measured density is 1.57. Piezo- and pyro-electric tests were not made.

Oscillation and Weissenberg photographs indicate that the needle crystals are again interpenetration twins, the individuals being monoclinic with angle  $\beta = 97^\circ$  and axial lengths  $a = 9.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 31.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.0 \text{ \AA}$ . The orientation of the twins, illustrated in Figure 1d, is similar to that in the sulphur bromide except that in the selenium bromide the amount of the rotation of one individual about its  $c$ -axis is approximately  $9^\circ$ .

From the measured density and cell dimensions the molecular weight is 500, assuming 4 molecules per unit cell; this may be compared with molecular weight 501 for  $C_{16}H_{18}N_3SeBr \cdot n H_2O$  with  $n = 5$ .

There is a general similarity between the intensities of reflection from this crystal and those from the sulphur chloride and bromide, and in particular the halvings are the same, so that these three crystals are isomorphous, while both forms of iodide are distinctly different from them.

### VI. The determination of the structures.

#### A. General discussion.

The structure of iodide II has not been investigated in detail. In the first place the crystals are triclinic and twinned and it is therefore difficult to analyse X-ray photographs completely, and secondly the structure must be essentially different from that of all the other methylene blues. For the needle axis is of length  $6.9\text{--}7.0 \text{ \AA}$  in all except iodide II, in which it is  $7.6 \text{ \AA}$ , and in iodide II the reflection from planes normal to the needle axis of spacing  $c/2$  is not strong, whereas in all the others it is extremely strong as we shall see. Iodide II is not considered in the discussion which follows.

The essential relationship between the triclinic iodide I and the group of three isomorphous monoclinic crystals is not so simple as would be suggested from consideration of the dimensions quoted in table I, which shows that the  $c$ -axes are the same for all ( $6.9\text{--}7.0 \text{ \AA}$ ), while  $2 \cdot b$  (iodide) =  $31.6 \text{ \AA}$ , and  $\frac{1}{2} \cdot a$  (iodide) =  $8.45 \text{ \AA}$ , values which are not very different from the  $b$ - and  $a$ -axes of the monoclinic crystals. Now in all the monoclinic crystals the reflections (002) and ( $\bar{1}$ 02) are overwhelmingly intense by comparison with all other reflections, and one might reasonably

Table I. Measurements on the methylene blues.

Substance	Axial Lengths			Axial Angles			Density $\Delta$	Molecular Weight			Symmetry	Space group
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		$M_{\text{obs.}}$	$M_{\text{calc.}}$	<i>n</i>		
Sulphur-chloride	Å	Å	Å	°	°	°						
Sulphur-bromide	9.5	31.3	6.9	90	97	90	1.29	395	391	4	Monoclinic	$C_{2h}^5-P2_1/c$
Sulphur-iodide I	9.7	31.5	6.9	90	97	90	1.41	450	454	5	Monoclinic	$C_{2h}^5-P2_1/c$
Sulphur-iodide II	16.9	15.8	6.9	98	95	89	1.68	460	465	3	Triclinic	$C_1^1-P\bar{1}$
Sulphur-iodide II	14.8	15.7	7.6	(90)	98	(90)	1.64	430	429	1	Triclinic pseudo monoclinic	Not determined
Selenium-bromide	9.65	31.5	7.0	90	97	90	1.57	500	501	5	Monoclinic	$C_{2h}^5-P2_1/c$

The axial angles  $\alpha$  and  $\gamma$  of sulphur iodide II are approximately  $90^\circ$ , the symmetry being pseudomonoclinic.  $M_{\text{obs.}}$  is the molecular weight calculated from the measured cell dimensions and density, assuming 4 molecules per unit cell.

$M_{\text{calc.}}$  is the molecular weight calculated from the formula  $C_{16}H_{18}N_3 \begin{Bmatrix} Cl \\ Se \\ I \end{Bmatrix} \cdot n H_2O$ ,

with the value of  $n$  given in the adjacent column.

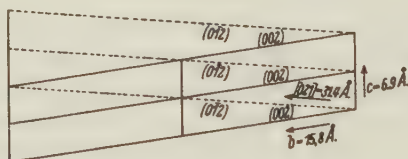


Figure 2. Relationship between the monoclinic crystals and iodide I. The planes  $(0\bar{1}2)$  and the lattice direction  $[021]$  of the triclinic cell correspond to the planes  $(002)$  and the  $b$ -axis of the monoclinic crystals. The cell is viewed in the direction of the  $a$ -axis. All indices in the diagram refer to the triclinic unit cell.

expect the corresponding reflections in iodide I, viz.  $(002)$  and  $(\bar{2}02)$ , to be similarly outstanding if the real structural relationship is the simple one described above. This is not the case, but there are four very strong reflections  $(1\bar{1}2)$ ,  $(0\bar{1}2)$ ,  $(\bar{1}12)$ ,  $(\bar{2}12)$ , and figure 2 shows how these correspond to  $(002)$  and  $(102)$  of the monoclinic crystals. In iodide I the lattice direction  $[021]$  is approximately perpendicular to the  $c$ -axis  $[001]$  and to the  $a$ -axis  $[100]$ , and lies in the plane  $(0\bar{1}2)$ , and it is the cell with edges



[100], [021], [001], which corresponds to the monoclinic cell; also the reflection directions (0 $\bar{1}$ 2) and ( $\bar{2}$ 12) when considered in relation to the cell [100], [021], [001], correspond exactly to (002) and ( $\bar{1}$ 02) of the monoclinic cell, while ( $\bar{1}$ 12) is of course a plane intermediate in inclination between (0 $\bar{1}$ 2) and ( $\bar{2}$ 12) and ( $\bar{1}$ 12) is a plane equally inclined to the *c*-axis but in the opposite direction. The significance of these intense reflections will be considered in a later paragraph.

The chemical constitution of methylene blue suggests that the C-N-S atoms form a lath-shaped molecule, either flat or nearly flat, with the approximate dimensions shown in figure 3. The molecule may be slightly bent at the line joining *S* to *N*<sub>2</sub>, the —N $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$  groups may be rotated to different positions, and there may be some inaccuracies in the bond-angles assumed, but the general configuration of the molecule must

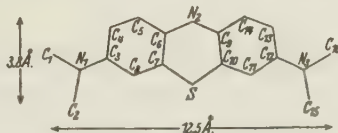


Figure 3. The methylene blue molecule. The atoms are numbered  $C_1$ — $C_{16}$ ,  $N_1$ — $N_2$ , *S*, to correspond with the numbering in Table III. (Hydrogen atoms are omitted.)

be similar to that shown in the diagram. The habit of the sulphur chloride, sulphur iodide I, and selenium bromide, and the optical properties so far as they can be observed, point to an arrangement of lath-shaped molecules with their lengths approximately parallel to the *b*-axis and with their flat faces perpendicular to the *c*-axis; in the sulphur bromide, which is certainly isomorphous with the other monoclinic crystals, the *b*-axis is parallel to the plate face of the crystal (in the other crystals the *b*-axis is normal to the plate face) but it is still the case that light vibrations parallel to the *b*-axis are much more strongly absorbed than those parallel to the *c*-axis. Assuming that the very intense reflections (002) and ( $\bar{1}$ 02) (indices referred to the monoclinic unit cell) are produced chiefly by the C-N-S molecule — the chlorine atom and the water molecules would not normally be expected to produce such reflections — we may satisfy all the requirements by placing lath-shaped molecules either in the planes (001)<sub>0</sub> and (001)<sub>½</sub>, or in the planes (001)<sub>¼</sub> and (001)<sub>¾</sub>, with their greatest lengths approximately parallel to the *b*-axis [010], the molecules lying close to the planes (100)<sub>0</sub> or (100)<sub>½</sub>, but not near to (100)<sub>¼</sub> nor (100)<sub>¾</sub>. (All indices refer to the monoclinic cell, with space group  $P2_1/c$  and centre of

symmetry chosen as origin.) The distance between one lath-shaped molecule and the next above it or below it is then  $d_{002} = 3.4 - 3.5 \text{ \AA}$ , and there is just sufficient clearance between the ends of molecules lying (end to end) in the same plane (001). It is probable that the plane of the molecule is not exactly parallel to the plane (001), but is tilted towards (102). This tilt is neglected in our discussion.

The general arguments developed above thus indicate the probable orientation of the molecules but give no information about the position of the halogen atom with respect to the *C-N-S* chain. To proceed beyond this point a detailed study of each crystal is essential.

### B. The structure of iodide I.

It is assumed that the arguments applied in the preceding section to the monoclinic crystals may be carried over to the triclinic iodide I, bearing in mind the nature of the relationship as expressed for example in figure 2.

A Weissenberg equatorial photograph with rotation about the *c*-axis provides a clue to the arrangement of the iodine atoms, for it is found that, in general, reflections  $(h+3, k, 0)$  and  $(h+6, k, 0)$  have approximately the same intensities as the reflection  $(hk0)$ , allowance being made for increased glancing-angle (see table II). There are numerous exceptions, as for example  $(4\bar{1}0)$ ,  $(320)$ ,  $(350)$ , but the rule is obeyed so frequently that it cannot be dismissed as merely fortuitous; the obvious interpretation is that the four iodine atoms per unit cell (which scatter much more powerfully than other atoms in the molecule) are largely responsible for those reflections which obey the rule, while the remainder of the molecule (including water of crystallisation) is responsible for the remaining reflections.

Assuming triclinic holohedry the true unit cell contains two groups of two iodine atoms each, representative atoms being labelled  $I_1$  and  $I_2$ . It is a comparatively simple matter to choose angular coordinates  $\theta_1$  and  $\theta_2$  for  $I_1$  and  $I_2$  in such a way as to reproduce the main features of those reflections  $(hk0)$  which obey the rule, though it is difficult to decide what is the best value of  $\theta_2$  for  $I_2$ . Equally good agreement is obtained with  $\theta_2 = 250^\circ$  and with  $\theta_2 = 263^\circ$  (see table II) and a final decision could be made only if the structure were completely determined. The uncertainty ( $13^\circ$  in  $\theta_2$ ) is approximately  $0.5 \text{ \AA}$ . Prolonged calculation failed to reveal any essentially different arrangement of iodine atoms capable of explaining the experimental data, nor could I find any alternative arrangement on assuming the symmetry to be reduced from

Table II. Contribution of iodine atoms to reflections  $\{h k 0\}$  in iodide I.

$(h k 0)$	$I_{\text{obs.}}$	$F_1$	$F_2$	$(h k 0)$	$I_{\text{obs.}}$	$F_1$	$F_2$	$(h k 0)$	$I_{\text{obs.}}$	$F_1$	$F_2$	
100	0	+ 1.0	+ 1.0	120	0	+ 2.0	+ 1.1	140	1	- 0.2	+ 1.3	
200	4	+ 1.0	+ 1.0	220	5	+ 2.9	+ 3.4	240	4	- 1.7	- 1.9	
300	6	+ 4.0	+ 4.0	320	5	- 0.4	+ 0.1	340	0	+ 1.9	+ 0.5	
400	3	+ 0.9	+ 0.9	420	4	+ 2.3	+ 1.4	440	2	+ 0.3	+ 1.8	
500	1	+ 0.8	+ 0.8	520	6	+ 3.2	+ 3.7	540	3-4	- 1.2	- 1.4	
600	4	+ 3.7	+ 3.7	620	0	- 0.1	+ 0.4	640	2-3	+ 2.4	+ 1.0	
700	0	+ 0.6	+ 0.6	720	1	+ 2.5	+ 1.6	740	2-3	+ 0.8	+ 2.3	
800	0	+ 0.5	+ 0.5	820	2	+ 3.4	+ 3.9	840	3-4	- 0.7	- 0.9	
900	3-4	+ 3.4	+ 3.4	920	0	0	+ 0.5	940	0	+ 2.8	+ 1.4	
010	2	+ 1.6	+ 1.1	probably				140	4-5	- 2.2	- 2.4	
020	2	- 0.6	- 0.2		120	4	+ 2.5	+ 3.0	240	0	- 0.7	+ 0.8
030	3-4	+ 1.2	+ 2.2		220	4	+ 1.6	+ 0.7	340	0	+ 0.9	- 0.4
040	< 1	+ 1.4	0		320	2	- 1.1	- 0.7	440	4-5	- 2.7	- 2.9
050	4	- 2.2	- 3.1		420	2	+ 2.1	+ 2.6	540	0	- 1.1	+ 0.6
060	0	- 3.2	- 0.7		520	0	+ 1.1	+ 0.2	640	0	+ 0.4	- 0.9
070	1	- 0.5	- 0.7		620	4	- 1.6	- 1.2	740	3-4	- 3.1	- 3.3
080	2	- 0.8	- 3.8		720	1	+ 1.6	+ 2.1	840	0	- 1.5	0
090	0	- 3.2	- 1.4		820	0	+ 0.6	- 0.3	940	0	+ 0.1	- 1.2
				920	1	- 2.1	- 1.7					
110	4	+ 3.7	+ 3.9	130	1	- 1.3	- 1.0	150	0	+ 1.0	- 0.3	
210	0	+ 0.3	+ 0.6	230	3-4	+ 2.1	+ 0.8	250	0	- 1.6	+ 0.5	
310	4	+ 1.8	+ 1.3	330	2	+ 1.7	+ 2.7	350	5	- 1.9	- 2.7	
410	6	+ 3.8	+ 4.0	430	0	- 0.9	- 0.6	450	0	+ 1.5	+ 0.2	
510	0	+ 0.4	+ 0.7	530	3-4	+ 2.6	+ 1.3	550	0	- 1.1	+ 1.0	
610	0	+ 1.8	+ 1.3	630	0	+ 2.1	+ 3.1	650	0	- 1.4	- 2.2	
710	3	+ 3.8	+ 4.0	730	0	- 0.5	- 0.2	750	0	+ 2.0	+ 0.7	
810	0	+ 0.3	+ 0.6	830	1	+ 2.9	+ 1.6	850	0	- 0.6	+ 1.5	
910	0	+ 1.7	+ 1.2	930	1-2	+ 2.4	+ 3.4	950	0	- 0.9	- 1.7	
110	4	+ 0.1	+ 0.4	130	0	+ 1.6	+ 0.3	150	0	- 2.1	0	
210	4	+ 3.5	+ 3.6	230	4-5	- 1.8	- 1.5	250	0	+ 0.6	- 0.7	
310	0	+ 1.3	+ 0.8	330	1	+ 0.7	+ 1.7	350	1-2	- 2.6	- 3.5	
410	3-4	- 0.2	+ 0.1	430	2	+ 1.1	- 0.2	450	0	- 2.4	- 0.3	
510	6	+ 3.2	+ 3.3	530	4	- 2.3	- 2.0	550	0	+ 0.3	- 1.0	
610	1-2	+ 0.9	+ 0.4	630	0	+ 0.2	+ 1.2	650	1	- 2.9	- 3.8	
710	0	- 0.6	- 0.3	730	0	+ 0.6	- 0.7	750	0	- 2.7	- 0.6	
810	0	+ 2.7	+ 2.8	830	1	- 2.8	- 2.5	850	0	+ 0.1	- 1.2	
910	0	+ 0.5	0	930	0	- 0.3	+ 0.7	950	0	- 3.1	- 4.0	

The indices  $(h k 0)$  refer to the triclinic unit cell (see table I).

$I_{\text{obs.}}$  is the estimated intensity on an arbitrary scale in which 6 is strong, 1 is weak  
 $F_1$  is the structure factor for iodine atoms with the following coordinates

$$I_1 \text{ at } \theta_1 = -5^\circ, \theta_2 = 25^\circ \quad \text{and} \quad I_2 \text{ at } \theta_1 = 120^\circ, \theta_2 = 263^\circ.$$

$F_2$  is the structure factor for iodine atoms with the following coordinates

$$I_1 \text{ at } \theta_1 = -5^\circ, \theta_2 = 25^\circ \quad \text{and} \quad I_2 \text{ at } \theta_1 = 120^\circ, \theta_2 = 250^\circ.$$

(The actual scattering factor  $F$  is obtained from the structure factors (above) on multiplication of each structure factor by the appropriate  $F$ -value for the iodine atom.)





in the previous paragraph) the environments of all the iodine atoms are similar, each having two  $CH_3$  groups at 2.4–2.5 Å, with two other  $CH_3$  groups at 3.1 Å and 3.5–3.6 Å respectively. The distance 2.5 Å is much smaller than would be expected, and it seems probable that the length of the  $C-N-S$  chain is not exactly parallel to the lattice direction [021] as shown in figure 4. An anticlockwise rotation through  $5^\circ$ – $7^\circ$  of the chain at the lower right hand side of figure 4 (with corresponding rotations of the other chains) is sufficient to ensure reasonable distances between each iodine atom and its nearest neighbouring  $CH_3$  groups without altering the essential nature of the environment. In addition there is the possibility of a limited rotation of the  $-N \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$  group about the bond which links it to the main ring system of the  $C-N-S$  chain, there is a little uncertainty as to the precise dimensions of the whole chain, and there is a strong probability that the plane of the chain is tilted towards ( $\bar{2}12$ ) (vide ante). Figure 4 may therefore be taken as representing the general features of the suggested structure but not its finer details.

The water molecules must lie in or near the planes  $(100)_0$  and  $(100)_{\frac{1}{2}}$ , between the stacks of lath-shaped molecules which lie, packed end to end, near the planes  $(100)_{\frac{1}{2}}$  and  $(100)_{\frac{3}{2}}$ ; it is also probable that some or all of the water molecules will touch the iodine atoms. Two regions are indicated in figure 4 near which the water molecules may lie; no attempt is made to decide exactly how the 12 molecules per unit cell are located.

To test a structure as complicated as this is extremely difficult because nothing is fixed by symmetry and all reflections (excepting the  $(1\bar{1}2)$ ,  $(0\bar{1}2)$ , etc. already used) are relatively weak. Very small shifts of the chain or small changes in its shape produce large alterations in the calculated intensities of reflection, so that in the first place it is difficult to secure a good agreement between calculated and observed intensities of reflection, and in the second place even when such agreement is obtained for a limited number of reflections it is difficult to be sure that it is not fortuitous.

Table IV, containing a comparison of observed intensities of reflection for a few ( $h k 0$ ) reflections and calculated  $F$ -values based on the atomic coordinates given in table III (the structure of figure 4), shows to what extent the proposed structure satisfies experimental data. In considering this table it must not be forgotten that no attempt has been made to improve the agreement between observation and calculation by detailed adjustment of parameters except that  $\theta_2 = 250^\circ$  was chosen

Table III. Atomic coordinates in iodide I.

Atom	Number in cell	$x$	$y$	$\theta_1$	$\theta_2$
		Å	Å		
$C_1$	2	4.1	10.75	87°	245°
$C_2$	2	1.9	9.85	40	225
$C_3$	2	3.9	8.3	83	190
$C_4$	2	5.3	8.1	113	185
$C_5$	2	5.8	6.8	124	155
$C_6$	2	5.0	5.6	106	128
$C_7$	2	3.6	5.8	77	132
$C_8$	2	3.1	7.15	66	163
$C_9$	2	5.0	3.3	106	75
$C_{10}$	2	3.6	3.15	77	72
$C_{11}$	2	3.1	1.85	66	42
$C_{12}$	2	3.9	0.65	83	15
$C_{13}$	2	5.25	0.7	112	16
$C_{14}$	2	5.8	2.05	124	47
$C_{15}$	2	1.9	15.0	40	342
$C_{16}$	2	4.0	14.0	85	320
$N_1$	2	3.35	9.5	71	217
$N_2$	2	5.55	4.4	118	100
$N_3$	2	3.3	15.2	70	347
$S_1$	2	2.7	4.5	57	103
$Aq_1$	(6)	10.0	6.5	210	150
$Aq_2$	(6)	0.3	3.2	6	75

The atomic coordinates are given with reference to the triclinic unit cell, the angular coordinates being given by the expressions  $\theta_1 = 360 \times (x/a)$ ,  $\theta_2 = 360 \times (y/b)$ . The  $z$ -coordinates are not quoted because they have not been used in calculation: their approximate values may be obtained from the heights of atoms as indicated in figure 4. The above table includes only one half of the carbon, nitrogen, and sulphur atoms in the unit cell, representing one complete molecule (two per unit cell by the operation of the symmetry elements); the atoms of the second independent molecule lie exactly above those of the first, in projection parallel to the  $c$ -axis, and so have the same coordinates  $x$  and  $y$ , with  $z$  differing by  $c/2$ , i.e.  $\theta_3$  differing by  $180^\circ$ . With reference to water molecules, see table IV, footnotes.

for  $I_2$  (see table II) because this gives a much better fit for the  $(0k0)$  reflections, and the approximate positions of the water molecules were chosen so that they should contribute largely to the reflections  $(4\bar{1}0)$  and  $(320)$  to which the remaining atoms in the unit cell contribute practically nothing. It is obvious that the suggested structure is far from perfect, but I consider that the discrepancies to be found in table IV do not condemn it, basing this opinion on the results obtained from calculations with other types of possible structure for this compound. Certain reflections are very sensitive to small movements of the  $C-N-S$

Table IV. Reflections  $\{hko\}$  for iodide I.

$\sin \theta$	$hko$	$I_{\text{obs.}}$	$F_I$	$F_{CNS}$	$F_{Aq}$	$\Sigma F$	$\sin \theta$	$hko$	$I_{\text{obs.}}$	$F_I$	$F_{CNS}$	$F_{Aq}$	$\Sigma F$
.045	100	0	+ 50	+ 55	+ 10	+ 115	.145	310	4	+ 65	+ 25	+ 25	+ 115
.09	200	4	+ 50	- 285	+ 80	- 155	.190	410	6	+ 190	+ 15	- 5	+ 200
.135	300	6	+ 195	- 65	+ 45	+ 175	.070	110	4	+ 20	+ 125	+ 50	+ 195
.18	400	3	+ 45	+ 5	+ 20	+ 70	.105	210	4	+ 180	0	+ 25	+ 205
.23	500	1	+ 35	+ 20	+ 70	+ 125	.145	310	0	+ 40	- 25	+ 5	+ 20
.275	600	4	+ 160	+ 75	- 5	+ 230	.190	410	3-4	+ 5	+ 5	+ 65	+ 75
.05	010	2	+ 55	- 25	- 35	- 5	.110	120	0	+ 55	- 10	- 95	- 50
.10	020	2	- 10	+ 20	- 20	- 10	.135	220	5	+ 165	- 15	+ 5	+ 155
.15	030	3-4	+ 105	+ 50	- 35	+ 120	.165	320	5	+ 5	+ 25	- 90	- 60
.20	040	< 1	0	+ 10	0	+ 10	.210	420	4	+ 65	+ 20	- 20	+ 65
.245	050	4	- 140	- 40	+ 70	- 110	.110	120	4	+ 150	+ 5	- 40	+ 115
.295	060	0	- 30	0	- 35	- 65	.135	220	4	+ 35	- 25	- 65	- 55
.070	110	4	+ 200	- 120	+ 65	+ 145	.165	320	2	- 35	+ 5	+ 10	- 20
.105	210	0	+ 30	+ 25	- 45	+ 10	.210	420	2	+ 120	+ 30	- 65	+ 85

The glancing angle  $\theta$  corresponds to  $Cu K_\alpha$  radiation of wavelength  $1.54 \text{ \AA}$ , and the indices refer to the triclinic unit cell (see table I). The column headed " $I_{\text{obs.}}$ " gives the estimated relative intensities on an arbitrary scale in which 6 is strong and 1 weak.

$F_I$  is the scattering per unit cell due to the iodine atoms as in  $F_2$  of table II  $F_{CNS}$  the scattering per unit cell due to carbon nitrogen and sulphur atoms with the coordinates given in table III and  $F_{Aq}$  the scattering which would correspond to an arrangement of six water molecules with the coordinates of  $Aq_1$  in table III and six with the coordinates of  $Aq_2$ . Strictly, this arrangement of water molecules is impossible, but  $F_{Aq}$  gives some indication of the sign and order of magnitude of the contribution which would be made (to reflections of low indices) by a real grouping of water molecules near the positions  $Aq_1$  and  $Aq_2$ .

$\Sigma F$  is the total scattering from the unit cell, viz.  $F_I + F_{CNS} + F_{Aq}$ .

chains (for example, in the case of the reflection (100) a bodily movement of the chain through  $0.2 \text{ \AA}$  reduces the contribution  $F_{CNS}$  from  $+ 55$  to  $+ 15$ ) and of course it is quite impossible that the coordinates  $\theta_1$  and  $\theta_2$  assigned to  $Aq_1$  and  $Aq_2$  can really represent the positions of the twelve water molecules — they may represent positions near which the molecules lie, though even this is pure speculation.

The structure of figure 4 and table III may be regarded as a collection of stacks of lath-shaped molecules, the stacks touching end to end but being separated from adjacent stacks at either side by layers containing iodine atoms and water molecules. If the structure is correct, the orthoquinonoid formula is rejected in that the iodine atom is relatively distant from the sulphur atom and is therefore not bound to

it electrostatically. The iodine atom's nearest neighbours are  $\text{CH}_3$  groups at the ends of the chains, but the two ends of a chain ( $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  and  $=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  chemically) are only distinguished in the structure in that at one end  $\text{C}_1$  is close to one iodine,  $\text{C}_2$  does not touch any iodine atom, while at the other end  $\text{C}_{15}$  is close to two iodines and  $\text{C}_{16}$  close to one. This probably means that the structure is to be interpreted rather as a packing of large iodine atoms and long  $\text{C}-\text{N}-\text{S}$  chains than as a definitely molecular compound in which each iodine atom belongs exclusively to one particular atom of one  $\text{C}-\text{N}-\text{S}$  chain.

It should be emphasised that I do not claim to offer definite proof that the suggested structure is correct, and if it should be possible to carry out a complete quantitative determination of the structure the above tentative conclusions may need revision. Also it is impossible by means of trial and error methods used here to obtain any information regarding the precise shape and size of the  $\text{C}-\text{N}-\text{S}$  chain itself — for example, whether it is flat or folded, where the double bonds occur, etc.

### C. The monoclinic structures.

It is impossible to proceed beyond the point reached in the general discussion (*A*, above) for the chlorine or bromine atoms do not scatter so strongly as the iodine and no simple clue to their arrangement has been discovered. As would be expected, it is impossible to fit into the monoclinic space group the element of structure contained in the non-primitive cell of iodide I of dimensions  $a' = a/2 = 8.45 \text{ \AA}$ ,  $b' = [021] = 31.4 \text{ \AA}$ ,  $c' = c = 6.9 \text{ \AA}$ . The operation of the screw axis must result in a different (though equally close) end to end packing of the  $\text{C}-\text{N}-\text{S}$  chains, but nothing can be deduced with regard to the positions of the halogens.

Crystals of the monoclinic members are invariably interpenetration twins in which one individual is obtained from the other by a rotation of  $180^\circ$  about the  $c$ -axis. (This is accurately true for the sulphur chloride, approximate for the sulphur bromide and selenium bromide.) In terms of the type of structure suggested, this means rotation of the stacks of lath-shaped molecules end for end, and union of the twin pair on either (100) or (010) could then result in precisely the side-by-side and end-to-end linkages which occur in iodide I and must therefore be stable. Probably both types of linkage are reasonably stable, but with large iodine atoms one type is much more stable than the other, while with the smaller chlorine or bromine atoms one type is only slightly more stable than the other.



### VII. Summary.

The methylene blue sulphur chloride, bromide, and iodide, and selenium bromide, have been examined optically and by X-ray methods with a view to the determination of the structures. The iodide exists in two different triclinic forms, one of which occurs in single crystals the other as interpenetration twins, while the sulphur chloride and bromide and the selenium bromide form a group of isomorphous monoclinic crystals which are invariably interpenetration twins. The optical properties, the cell dimensions and space groups, and the nature of the twinnings are described in the first part of the paper.

Section VI explains the relationship between one form of the iodide and the monoclinic crystals, and shows how the existence of certain very strong reflections in all these crystals must be interpreted in terms of the positions taken up by lath-shaped molecules of the type indicated by the chemical constitution. A special feature of the intensities of reflection from the iodide, due to the large scattering power of the iodine atoms, permits the location of these atoms and so leads to a suggested structure for this crystal. The complexity and low symmetry of the crystal prohibit a decisive test by comparison of observed and calculated intensities of reflection, but on general grounds the structure is satisfactory.

In the suggested structure the lath-shaped molecules are stacked one above the other and packed end to end, but adjacent stacks are separated by layers containing iodine atoms and water molecules. All the iodine atoms have similar environments, with  $CH_3$  groups as nearest neighbours. There is no sharp distinction between the two ends of the  $C-N-S$  chain and the iodine does not appear to be bound to one particular atom of this chain but rather to be acting simply as one unit of packing in the structure.

No conclusions can be drawn with regard to the environment of the halogens in the monoclinic crystals since these are not isomorphous with the iodide, but the invariable twin growth is easily explained if it is assumed that in these crystals the  $C-N-S$  chains are stacked together in a manner similar to that observed in the iodide.

I am indebted to Dr. H. King, F.R.S., who suggested the problem and supplied the materials used in the research, and to Mr. J. D. Bernal for extending to me the hospitality of his Laboratory and for much help in making the optical measurements. I am also indebted to the Leverhulme Trustees for a Fellowship which enabled me to undertake this work.

Crystallographic Laboratory, Cambridge.

Received 26 June 1935.

---

## Über die Zusammenhänge im hexagonalen Atomgitter und reziproken Gitter bei viergliedriger Symbolisierung.

Von Ingeburg Schaacke in Kiel.

Im allgemeinen werden kristallographische und strukturtheoretische Aufgaben im hexagonalen System so gelöst, daß man sich für die eigentlichen rechnerischen Zusammenhänge dreigliedriger Symbole bedient und für summarische Überblicksbetrachtungen und dgl. die viergliedrigen Symbole nachträglich formuliert und hinzusetzt. So sind die Darstellungen zu verstehen, in denen man von der rhomboedrischen Aufstellung ausgeht und zur hexagonalen übergeht. In dieser Art scheinen, um nur einige Beispiele aus der neueren Literatur zu nennen, Cheng (1) und Crowfoot (2) vorgegangen zu sein. Niggli erreicht in seinen grundlegenden Arbeiten (7), (8) die Vereinheitlichung durch Einführung der orthohexagonalen Aufstellung.

Es gibt nun gittergeometrische Aufgaben besonderer Natur — über sie wird an anderer Stelle berichtet — bei deren Behandlung es sich als zweckmäßig erwiesen hat, die unmittelbaren Zusammenhänge zwischen dem hexagonalen Atomgitter mit viergliedrigen Symbolen ( $G_a^{IV}$ ) und dem reziproken Gitter mit viergliedrigen Symbolen ( $G_r^{IV}$ ) zu benutzen. In folgendem sind die Zusammenhänge zwischen den beiden viergliedrigen Symbolisierungen dargestellt.

Zuvor muß die Indizierung des hexagonalen Atomgitters festgelegt werden. An ein hexagonales Gitter, sei es Atomgitter  $G_a^{IV}$  oder reziprokes Gitter  $G_r^{IV}$ , stellt man neben den Forderungen, daß die Symbole kristallographisch, analytisch, rechnerisch und konstruktiv zweckmäßig sind, folgende Bedingungen:

1. Der Vektor vom Nullpunkt zu einem Gitterpunkt  $[[uvw]]$  sei durch die Zusammensetzung von drei komplanaren Vektoren und einem auf ihnen senkrechten Vektor gegeben; d. h.

$$\mathfrak{T}_{uvw} = ua_1 + va_2 + ta_3 + wa_4.$$

2. Gleichwertige Ebenen bzw. Zonen sollen gleichartige Symbole erhalten.

3. Ebenen der Zone  $[0001]$  und die auf ihnen senkrechten Zonen sollen gleiche Symbole besitzen.

Man geht von einem hexagonalen Atomgitter aus mit drei in der Ebene  $(0001)_0$  liegenden Achsen  $a_1, a_2, a_3$  unter  $120^\circ$ -Winkeln und dem Parameter 1. Auf ihnen steht die Hauptachse  $a_4$  senkrecht mit dem Parameter  $a_4 \geq 1$ . Die Indizes der Ebenen- und Zonensymbole  $(hikl)$  und  $[uvtw]$  haben die Reihenfolge der Achsen  $a_1, a_2, a_3, a_4$ .

In der Literatur existieren verschiedene Indizierungen des hexagonalen Atomgitters. Sie sind unter verschiedenen Gesichtspunkten und für verschiedene Zwecke gemacht worden. Von den z. T. unbequemen Symbolisierungen von E. v. Federow (4), V. de Souza-Brandão (11), C. Viola (13) und Max H. Hey (6) soll abgesehen werden, da sie keine allgemeinere Beachtung gefunden haben. Wendet man sich den Vorschlägen von P. v. Groth (5) und Tschermak (12) einerseits und dem in F. Rinnes »Kristallographischer Formenlehre« (10) benutzten andererseits zu, so erweisen sie sich ebenfalls als nicht ganz zweckmäßig, da bei beiden die Bedingungen 1 und 3 nicht erfüllt sind. Der Forderung 2 wird zwar in der Rinneschen Symbolisierung genügt; dagegen ist sie bei v. Groth-Tschermak nur für Ebenen im  $G_a^{IV}$  und nur für Zonen im  $G_r^{IV}$  erfüllt. Es lassen sich zu diesen beiden Atomgittern reziproke Gitter mit vier Achsen konstruieren. Sie besitzen aber dieselben Mängel wie ihre Atomgitter. Bei der v. Groth-Tschermakschen Symbolisierung kommt noch eine ungleichmäßige Anordnung der drei komplanaren Achsen hinzu, die sich dann noch durch verschiedene Parameterwerte auszeichnen.

Eine viergliedrige Indizierung des hexagonalen Atomgitters, die allen drei Bedingungen genügt, ist die von L. Weber (14), der auch P. Niggli (8), (9), den Vorzug gibt.

»Um aus zwei viergliedrigen Flächen-(oder Zonen-)Symbolen das viergliedrige Zonen-(oder Flächen-)Symbol abzuleiten, verwandelt man die betreffenden Symbole zunächst in dreigliedrige, indem man den dritten Index vom ersten und zweiten subtrahiert, im übrigen aber unterdrückt. Die reduzierten Symbole werden dem gewöhnlichen Schema der Determinantenrechnung unterworfen. Im Resultat ist als dritter Index die negative Summe der beiden ersten einzuschalten.« (Vgl. Fig. 1).

Es bestehen die Gleichungen:

$$\begin{aligned} h + i + k &= 0 \\ u + v + t &= 0. \end{aligned}$$

Eine Fläche  $(hikl)$  liegt in der Zone  $[uvtw]$ , wenn gilt:

$$hu + iv + kt + lw = 0.$$

Für das  $G_a^{IV}$ , dessen Formeln man zum späteren Vergleich mit dem  $G_r^{IV}$

braucht, kann man die von Niggli aufgestellten Beziehungen (8) zugrunde legen. Sie sind durch einige Relationen ergänzt.

$$T_{uv\bar{t}w}^2 = \frac{3}{2}(u^2 + v^2 + t^2) + a_4^2 w^2.$$

$T$  ist dreifach zu groß, wenn  $3/u-v$  und zugleich  $3/w$ ; d. h. der dem Nullpunkt nächstgelegene identische Gitterpunkt ist  $[[u/3 \ v/3 \ t/3 \ w/3]]$ .

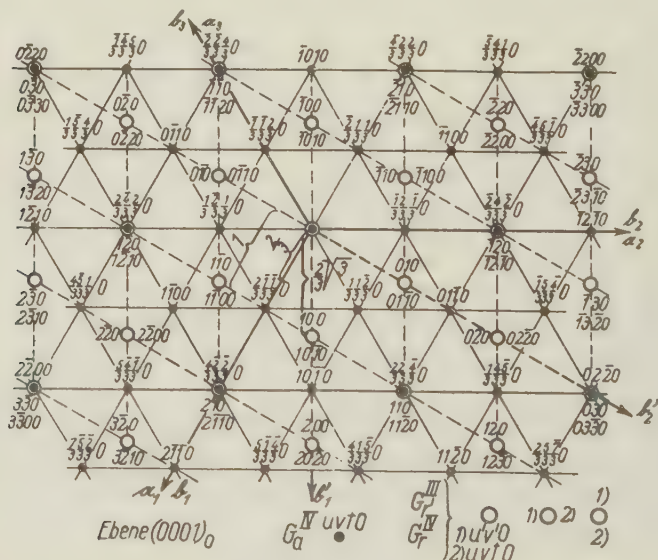
$$I_{hikl}^2 = \frac{a_4^2}{2}(h^2 + i^2 + k^2) + \frac{3}{4}l^2.$$

$$\delta_{hikl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{3}(h^2 + i^2 + k^2) + \frac{l^2}{a_4^2}}}.$$

$$\cos [u_1 v_1 t_1 w_1], [u_2 v_2 t_2 w_2] = \frac{1}{T_1 T_2} \left\{ \frac{3}{2} (u_1 u_2 + v_1 v_2 + t_1 t_2) + a_4^2 w_1 w_2 \right\}$$

$$\cos (h_1 i_1 k_1 l_1), (h_2 i_2 k_2 l_2) = \frac{1}{I_1 I_2} \left\{ \frac{a_4^2}{2} (h_1 h_2 + i_1 i_2 + k_1 k_2) + \frac{3}{4} l_1 l_2 \right\}$$

$$\cos (hikl), [uv\bar{t}w] = \frac{a_4 \sqrt{3}}{2IT} (hu + iv + kt + lw).$$





Es ist: (vgl. Fig. 1.)

$$\left. \begin{array}{l} \text{Achse } b'_1 \perp a_2 \\ \text{Achse } b'_2 \perp a_1 \end{array} \right\} \text{ in } (0001)_0;$$

Achse  $b'_4$  fällt mit Achse  $a_4$  zusammen.

$$\begin{array}{ll} \sphericalangle(b'_1, b'_2) = 60^\circ & \\ \sphericalangle(b'_2, b'_4) = 90^\circ & |b'_1| = |b'_2| = \frac{2}{3}\sqrt{3} \\ \sphericalangle(b'_4, b'_1) = 90^\circ & |b'_4| = 1/a_4. \end{array}$$

Zwischen dem Atomgitter  $G_a^{\text{IV}}$  und dem reziproken Gitter  $G_r^{\text{III}}$  bestehen die Beziehungen:

1. Die Symbole der Zonen in  $(001)_0$  des  $G_r^{\text{III}}$  ergeben sich aus denen des  $G_a^{\text{IV}}$  unter Weglassung des dritten Index; also:

$$[uv\bar{t}0]_a \equiv [uv - (u + v)0]_a \rightarrow [uv0]_{r'}.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung wird die Ebene  $(001)_0$  indiziert. Alle übrigen Punkte des Gitters gehen aus denen der Ebene  $(001)_0$  durch Verschiebung um den Betrag  $n \cdot 1/a_4$  ( $n \pm \text{ganz}$ ) in Richtung  $[001]$  hervor. Die Indizes sämtlicher Gitterpunkte sind ganzzahlig.

2. Die Flächensymbole  $(h' i' l')$  sind wie immer durch die reziproken Achsenabschnitte gegeben. Es sind in der Zone  $[0001]_a \equiv [001]_{r'}$  einander parallel:

$$\begin{aligned} (hik0)_a &\equiv (hi - (h + i)0)_a \parallel (2h + i; 2i + h; 0)_{r'} \\ \text{oder } (h' i' 0)_{r'} &\parallel (2h' - i'; 2i' - h'; -(h' + i'); 0)_a. \end{aligned}$$

Dieses reziproke Gitter mit drei Achsen erfüllt die anfangs aufgestellten Bedingungen 2 und 3 nicht. Man beseitigt diesen Mangel, indem man das reziproke Gitter auf neue Achsen — jetzt vier — bezieht.

An das auf vier Achsen bezogene reziproke Gitter  $G_r^{\text{IV}}$  stellt man bestimmte Forderungen:

Zunächst müssen die Bedingungen 1 bis 3 (s. oben) erfüllt sein.

4. Die Indizes aller Gitterpunkte des  $G_r^{\text{IV}}$  sollen ganzzahlig sein.

5. Ebenen des einen Gitters ( $G_a^{\text{IV}}$  oder  $G_r^{\text{IV}}$ ) und die ihnen entsprechenden »ersten Gitterpunkte« des anderen Gitters ( $G_r^{\text{IV}}$  oder  $G_a^{\text{IV}}$ ) sollen gleiche Symbole besitzen. (Deshalb Bed. 4 verlangt, damit den Ebenen des  $G_a^{\text{IV}}$  immer ganzzahlige Gitterpunkte des  $G_r^{\text{IV}}$  zugeordnet sind).

6. Die Anordnung der neuen reziproken Achsen soll möglichst ähnlich der Lage der Atomgitterachsen sein.

7. Die Formeln des  $G_r^{\text{IV}}$  sollen in einfachem Zusammenhang mit denen des  $G_a^{\text{IV}}$  stehen.

Die Lage der Gitterpunkte des  $G_r^{\text{III}}$  bleibt ungeändert. In  $(001)_0$  übernehmen nur andere Gittergeraden — jetzt drei — die Rolle der Ko-

ordinatenachsen. Sämtliche vier Achsen  $b_1, b_2, b_3, b_4$  fallen in die Richtung der  $\alpha$ -Achsen. (Bed. 5 u. 6); also:

$$\begin{aligned} +b_1 &\parallel +a_1 \\ +b_2 &\parallel +a_2 & \angle(b_i, b_k) = 120^\circ & (i, k = 1, 2, 3) \\ +b_3 &\parallel +a_3 & \angle(b_i, b_4) = 90^\circ & (i = 1, 2, 3) \\ +b_4 &\parallel +a_4 \end{aligned}$$

Die drei komplanaren  $b$ -Achsen sind im Gegensatz zu den komplanaren  $\alpha$ -Achsen und zu der  $b'_1$ - und  $b'_2$ -Achse des  $G_{r'}^{\text{III}}$  nicht primitiv. Der Parameter auf  $b_1, b_2, b_3$  ist  $1/3$  des Identitätsabstandes auf diesen Achsen: (Bed. 4 u. 7); also:

$$|b_1| = |b_2| = |b_3| = \frac{2}{3}; \quad |b_4| = 1/a_4.$$

Die Transformation wird durch folgende Beziehung vermittelt:

1. Zonen (zugleich Punkte):

$$\begin{aligned} [u'v'w']_{r'} &\rightarrow [u'v' - (u' + v')w']_r \equiv [uvtw]_r \\ [uvtw]_r &\equiv [uv - (u + v)w]_{r'} \rightarrow [uvw]_{r'} \equiv [u'v'w']_{r'}. \end{aligned}$$

2. Ebenen:

$$\begin{aligned} (h'i'l')_{r'} &\rightarrow (2h' - i'; 2i' - h'; -(h' + i')); 3l')_r \\ &\equiv (hi - (h + i)l)_r \equiv (hikl)_r \\ (hikl)_r &\rightarrow (2h + i; 2i + h; l)_{r'} \equiv (h'i'l')_{r'}. \end{aligned}$$

Der dritte Index  $k$  bzw.  $t$  ist wie im  $G_a^{\text{IV}}$  die negative Summe des ersten und zweiten Index. Aus der Ebenentransformation folgt:  $l = 3l'$ . Der Faktor 3 tritt auf, weil beim Übergang von  $G_{r'}^{\text{III}}$  zum  $G_r^{\text{IV}}$  bei festgehaltener Ebene der Achsenabschnitt auf der  $b'_4 = b_4$ -Achse konstant bleibt, jedoch die Achsenabschnitte auf den komplanaren  $b$ -Achsen den Faktor 3 enthalten, wenn  $3 \times h' + i'$ .

Nach der angegebenen Beziehung werden die Punkte des  $G_r^{\text{IV}}$  indiziert (Fig. 1). Die zusammenfallenden Zonen in  $(0001)_0$  und die parallelen Ebenen der Zone  $[0001]$  von  $G_a^{\text{IV}}$  und  $G_r^{\text{IV}}$  tragen gleiche Symbole.

Es mögen nun die Formeln für das  $G_r^{\text{IV}}$  folgen. Man gewinnt sie aus den Formeln des  $G_{r'}^{\text{III}}$  durch Substitution nach der angegebenen Transformation:

$$\begin{aligned} T_{uvtw}^2 &= \frac{2}{3}(u^2 + v^2 + t^2) + w^2/a_4^2. \\ I_{hikl}^2 &= \frac{2}{a_4^2}(h^2 + i^2 + k^2) + \frac{4}{3}l^2; \end{aligned}$$

$I$  ist dreifach zu groß, wenn  $3/u - v$  und zugleich  $3/w$ .

$$\delta_{hikl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{3}(h^2 + i^2 + k^2) + a_4^2 l^2}};$$

$\delta$  ist dreifach zu klein, wenn  $3/u - v$  und zugleich  $3/w$ .

$$\cos [u_1 v_1 t_1 w_1], [u_2 v_2 t_2 w_2] = \frac{1}{T_1 T_2} \left\{ \frac{2}{3} (u_1 u_2 + v_1 v_2 + t_1 t_2) + \frac{w_1 w_2}{a_4^2} \right\}$$

$$\cos (h_1 i_1 k_1 l_1), (h_2 i_2 k_2 l_2) = \frac{1}{I_1 I_2} \left\{ \frac{2}{a_4^2} (h_1 h_2 + i_1 i_2 + k_1 k_2) + \frac{4}{3} l_1 l_2 \right\}$$

$$\cos (hikl), [uvw] = \frac{2}{\sqrt{3} \cdot a_4 \cdot I \cdot T} (hu + iv + kt + lw).$$

Zonenbeziehung:

$$hu + iv + kt + lw = 0.$$

Die Berechnung des viergliedrigen Flächen-(oder Zonen-)Symbols aus zwei viergliedrigen Zonen-(oder Flächen-)Symbolen erfolgt nach der Regel des  $G_a^{\text{IV}}$ .

Vergleicht man die Formeln des  $G_r^{\text{IV}}$  mit denen des  $G_a^{\text{IV}}$ , so offenbart sich ein enger Zusammenhang. Die Koeffizienten der Formeln des einen Gitters erscheinen im reziproken Wert wieder als Koeffizienten an den gleichen Stellen in den entsprechenden Formeln des anderen Gitters. Die Größen  $T$  und  $\delta$  des  $G_a^{\text{IV}}$  sind vollkommen reziprok zu den Größen  $\delta$  und  $T$  des  $G_r^{\text{IV}}$ . Ebenen und die ihnen zugeordneten »ersten Gitterpunkte« des anderen Gitters tragen gleiche Symbole:

$$1. (hikl)_a \longleftrightarrow [[hikl]]_r.$$

$$2a. (hikl)_r \longleftrightarrow [[h/3 \ i/3 \ k/3 \ l/3]]_a; \text{ wenn } 3/h - i \text{ und zugleich } 3/l.$$

$$2b. (hikl)_r \longleftrightarrow [[hikl]]_a; \text{ sonst.}$$

Das auf die Achsen  $b_1, b_2, b_3, b_4$  bezogene  $G_r^{\text{IV}}$  erfüllt die sieben aufgestellten Bedingungen. Eine einzige Transformation führte zu diesem Ziel. Man kann zum  $G_r^{\text{IV}}$  auch durch mehrere Transformationen gelangen, indem man schrittweise den Forderungen 4 bis 7 genügt. Man geht dann vom  $G_r^{\text{III}}$  zum  $G_r^{\text{IV}}$  über durch Hinzunahme einer vierten Achse  $b'_3$ , die mit der  $b'_2$ -Achse einen  $60^\circ$ -Winkel einschließt. Eine weitere Transformation bezieht das reziproke Gitter auf  $b'$ -Achsen, die in der Lage mit den  $b'$ -Achsen übereinstimmen; nur bilden die komplanaren  $b'$ -Achsen jetzt wie die  $a$ -Achsen  $120^\circ$ -Winkel miteinander. Die nächste Transformation führt dann zum  $G_r^{\text{IV}}$ . Der letzte Weg ist wohl anschaulicher; wegen der Kürze ist aber die dargestellte Ableitung vorzuziehen.

Es sei mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. J. Leonhardt für sein stetes Interesse aufrichtig zu danken.

### Literatur.

1. Chen-Wen Cheng, Beitrag zur Kenntnis des Rinneits. Inaugural-Dissertation Leipzig 1929.
2. Crowfoot, D., The Interpretation of Weissenberg Photographs in Relation to Crystal Symmetry. Z. Kristallogr. **90** (1935) 215.

3. Ewald, P. P., Das »reziproke Gitter« in der Strukturtheorie. Z. Kristallogr. 56 (1921) 129.
4. Fedorow, E. v., Versuch, alle gleichen Richtungen einer gegebenen Kristallsystemabteilung durch einfache Symbole darzustellen. Z. Kristallogr. 17 (1890) 615. — Die Millerschen Indizes sind die allein zulässigen Symbole. Z. Kristallogr. 24 (1895) 132. — Beiträge zur zonalen Kristallographie. Z. Kristallogr. 35 (1902) 75.
5. Groth, P. v., Über die Bezeichnung der hexagonalen Kristallformen. Mineral. petrogr. Mitt., 1874, 223.
6. Hey, M. H., On face- and zone-symbols referred to hexagonal axes. Neues J. Mineral., Geol., Paläont. I (1931) 10. (Ref.)
7. Niggli, P., Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1918.
8. Niggli, P., Hdbch. d. Experimentalphysik Bd. VII, 1. Leipzig 1928 S. 94 und 146ff.
9. Niggli, P., Lehrb. d. Mineralogie. 2. Aufl. Berlin 1924, S. 118.
10. Rinne, F., Kristallographische Formenlehre. 4. u. 5. Aufl. Leipzig 1922, S. 58.
11. de Souza-Brandão, V., Die Kantensymbole im hexagonalen System. Z. Kristallogr. 23 (1894) 463. — Die kristallographische Symbolik im hexagonalen System. Z. Kristallogr. 24 (1895) 593.
12. Tschermak, Lehrb. d. Mineralogie. 6. Aufl. Wien 1905, S. 63.
13. Viola, C., Über das in den Symbolen mit vier Indizes enthaltene Zonengesetz. Z. Kristallogr. 46 (1909) 345.
14. Weber, L., Das viergliedrige Zonensymbol des hexagonalen Systems. Z. Kristallogr. 57 (1922) 200. Siehe auch Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 5 (1925) 1, besonders 58.

Kiel, Juni 1935.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen den 3. Juli 1935.



## Crystal Structure of Sodium Uranyl Acetate.

By I. Fankuchen, Cornell University. Schweinberg Fellow pt. Manchester, England.

$Na UO_2(C_2H_3O_2)_3$  crystallizes in the cubic system, with the lowest possible symmetry<sup>1</sup>). De Jong<sup>2</sup>) has described a structure for this crystal. Summarizing his paper briefly, the space group is  $T^4(P2_13)$ , the  $UO_2$  group and the  $Na$  are in special positions on the three fold axes, the acetates are in general positions. The parameters are

$$\begin{array}{ll} U_{UO_2} = .44 & U_{C_2H_3O_2} \sim X = .3 \\ U_{Na} \sim .1 & Y = .6 \\ a = 10.690 \pm .005 \text{ \AA} & Z = .4 \end{array}$$

There are several points in this paper which are open to criticism. The structure proposed by De Jong is based on the estimate of intensities of a comparatively small number of lines in a powder photograph. Zachariasen<sup>3</sup>) in his paper on  $NaClO_3$ , which is also  $T^4$ , points out that the powder method does not afford adequate data to attack a structure of this type as the  $hkl$  and  $khl$  reflections fall on the same spot while they have completely different structure amplitudes. A reasonable model of the acetate group was assumed by De Jong with one exception. The radius of the acetate oxygen was taken as .60 Å irrespective as to whether one is considering its relationship with atoms in its own acetate group or atoms outside it. With regard to the latter relationship, the radius used should be about 1.35 Å. The placing given of the acetate group would make the structure a molecular one, which seems unlikely. In computing intensities, the  $UO_2$  and  $(C_2H_3O_2)$  groups were considered as scattering centers containing respectively 109 and 31 electrons. Especially in the case of the acetate group, this approximation is very poor. It was therefore thought desirable to attempt a more complete solution making use of single crystal data.

A precision determination of the size of the unit cell was first made using the powder method described by Bradley and Jay<sup>4</sup>). This resulted in a value of  $10.670 \pm .001$  Å for the side of the unit cell. This is appreciably lower than the value given by De Jong. There are four molecules to the unit cell. The x-ray density is 2.554, the observed density is 2.562.

1) Groth, Chemische Krystallographie, S. 78.

2) Jong, W. F. de, Physica 10 (1930) 401.

3) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. 71 (1929) 517.

4) Bradley and Jay, Proc. phys. Soc. 44 (1932) 563.

Crystals large enough to use on the spectrometer were not available. The oscillation method was therefore used. Photographs were taken about the 111 and 100 axes. For the former, crystals which had formed in the shape of very fine triangular needles were used. For the latter, a small crystal, suitably oriented was dissolved down to approximately the shape of a right circular cone, the axis of which was the axis of oscillation. The tip of the cone was bathed in the  $x$ -ray beam. Copper radiation was used. The intensities were estimated to an arbitrary scale. A series of values which were proportional to the absolute  $F$ 's were obtained from the intensities by dividing by  $\Theta$  and taking the square root, where  $\Theta = (1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta$ . The value of the proportionality factor was fairly accurately determined in a manner which will be described later. By using it, a series of absolute  $F$  values were obtained. The probable error was quite large as they are based on estimated intensities. No attempt was made to correct for absorption.

All types of reflections, except for odd orders of the 100, were present. De Jong's space group choice,  $T^4(P2_13)$  is therefore correct. The parameter

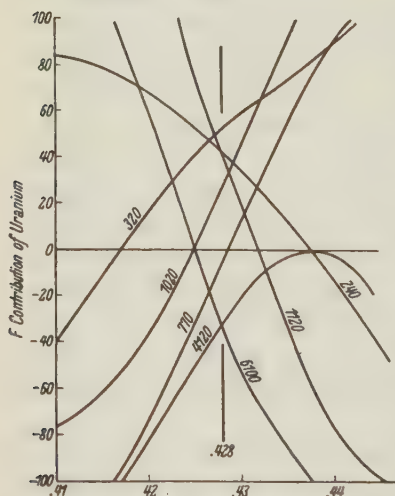


Fig. 1.

of the uranium was next determined. This was done by considering the absent spectra of which there were nineteen. It was obvious that the parameter was approximately .43 and curves were plotted showing  $F$  uranium as a function of the parameter between the values of  $u = .40$  and  $u = .46$ . To avoid confusion Figure 1 shows only the seven of these curves which were most sensitive to parameter variation in this region. A study of all nineteen curves showed that the uranium parameter was  $.428 \pm .002$ . The  $F$  contribution of the uranium for all  $h k 0$  reflections within the range studied was then computed. The

expressions used for the structure factor are given in W. H. Zachariasen's<sup>1)</sup> paper on sodium chlorate. His equations for the two dimensional Fourier projection were also used.

1) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. 71 (1929) 517.

May attention here be called to a misprint which occurs at the top of page 522 of Zachariasen's paper:  $F h00 = -F 0h0$  only when  $h$  is divisible by two but not by four. When  $h$  is divisible by four  $F h00 = F 0h0$ . This changes the expression for  $a^2\rho$  somewhat<sup>1)</sup>.

The proportionality factor which was used to change the observed  $F$ 's to absolute  $F$ 's was then determined in the following manner. The contributions to the  $F$  value of all the atoms other than uranium in the crystal will in general be small compared to the uranium contribution. These will be both negative and positive and will be added to both positive and negative uranium  $F$ 's. If a large number of reflections are considered (135 were used), it is obvious that the sum of the absolute values of the uranium  $F$ 's will be to a good degree of approximation equal to the sum of the absolute values of the  $F$ 's for the complete structure. The sum of the relative  $F$ 's computed from the estimated intensities, was obtained. The ratio of the sum of the absolute values of the uranium  $F$ 's

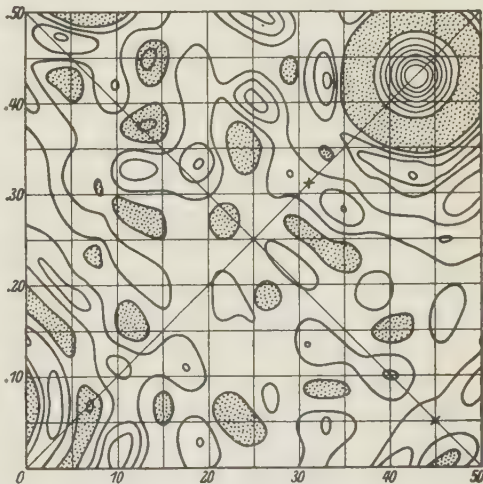


Fig. 2.

to the sum of the relative  $F$ 's is the desired constant. The knowledge of the uranium parameter enabled the fixing of the sign of all but a few of the weakest of the measured  $F$ 's. A two dimensional Fourier analysis was then carried out.

The result for one quarter of the unit cell is shown in Fig. 2. The dotted regions are those with negative electron density and the contours are drawn for every 1000 electrons per side of unit cell. Within the area occupied by the uranium atom and its first negative diffraction ring, every fifth contour only is shown. The projection gives the uranium parameter as .428 to .429, in agreement with the value obtained from a consideration of those reflections which were too weak to be observed.

1) In a private communication. Prof. Zachariasen informed me that the correct expression had been used in his computations. The accuracy of his work on Sodium chlorate is therefore not affected.

An interesting feature of the projection is the very pronounced negative diffraction ring which surrounds the uranium atom. Remains of the first positive diffraction ring are also very evident and traces of the second positive and negative rings can be seen. It is obvious that not much trustworthy data can be obtained from this projection due to the great region over which the influence of the massive uranium atom extends. The two oxygens of the uranyl groups must be on the three-fold axes, presumably one on each side of the uranium and in intimate contact with it. If the radius of the uranium is taken as  $1.05 \text{ \AA}$  and that of oxygen as  $1.35$ , and if the assumption is made that the binding of the uranyl groups pulls the oxygens in somewhat to the uranium, then the oxygen parameters should be about  $.34$  and  $.55$ . No pronounced maxima occur at these points (marked by crosses on the projection). They are at the centers of bands of high electron density, however, and the presumption is fairly strong, therefore, that these are the parameters of the uranyl oxygens. The sodium must also lie on the threefold axes. Its possible parameter range is somewhat restricted due to the presence of the uranyl group on the axes. It is easily seen that the sodium parameter must be less than  $.18$  or greater than  $.68$ . There are only two appreciable maxima in this range, one at  $.11$  and one at  $.82$ , the second being much more pronounced and clearly not attributable to diffraction effects.

It would be more than merely optimistic to attempt to locate the acetate groups solely on the basis of the projection and the X-ray data from which it was computed. It was thought possible that a unique structure might be arrived at as a result of considerations of packing and atomic sizes. A scale model of the unit cell was built and the uranums and uranyl oxygens to scale placed in it on the three-fold axes at the locations given. While, to the writer's knowledge, no acetate has been worked out in enough detail to give the size and shape of the acetate group, yet enough is known to make a good guess. It is probably planar and symmetrical. A cross section through the assumed acetate group is shown

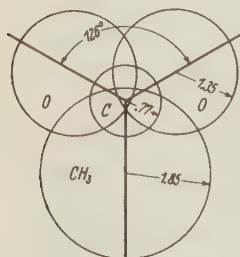


Fig. 3.

in Fig. 3. The radius of the methyl group was taken as  $1.85 \text{ \AA}$ , of carbon as  $.77 \text{ \AA}$  and of oxygen as  $1.35 \text{ \AA}$ . The distances and angles are indicated on the figure. It is probable that the acetate oxygens bridge between uranyl oxygens and that the methyl groups cluster



arounds three-fold axes. When attempts were made to fit the acetate groups into the model, it was found that the location of the uranyl groups and the fact that the acetate groups could not come too close to the three-fold axes severely restricted the location of the acetate groups. Only one location could be found which satisfied these conditions and, in which the acetate oxygens bridged between uranyl oxygens and the methyl groups clustered around three fold axes. In this position the acetate oxygens formed a distorted octahedron around a point on the three fold axis corresponding to a parameter value of .81. This is one of the two locations for the sodium suggested by the Fourier projection and the coordination of six oxygens around the sodium in a distorted octahedron is one which has been found to exist in other structures, sodium chlorate for example.

There are 8 oxygens around the uranium, consisting of two uranyl oxygens and six acetate oxygens, the acetate oxygens belonging to six different acetate groups. The eight oxygens form a distorted cube which lies with its three-fold axis on the three-fold axis of the crystal. This seems a likely arrangement of oxygens around the uranium. Thus by space fitting considerations plus the assumption that the acetate oxygens bridge between uranyl oxygens, we have been led to a structure which is not only in accord with accepted ideas of coordination but which also results in the sodium being located at one of the two positions suggested by the Fourier analysis. Intensity computations based on this structure were then made. The extreme mass of the uranium atoms would not lead one to expect much (if any) improvement in the check between observed and computed intensities. The affect of the remaining atoms would be in general slight compared to the contribution of the uranium especially for the higher order reflections where the  $f$  values for the light elements drop off markedly. Here also, the errors in the location of the acetate group are magnified. It was found that the agreement between the observed  $F$ 's and the  $F$ 's due to the uranium alone was extraordinarily good. The addition of the contribution of the remainder of the atoms produces, on the whole, no marked change either for the better or the worse. The figures are given in Table 1. This result, while inconclusive, was not unexpected. The location of the acetate groups, as given, gives a fairly satisfactory set of interatomic distances. This, in combination with the satisfactory arrangement of oxygens around the sodium and the uranium makes one bold enough to say that the proposed structure is probably the correct one.

Table I.

$h k 0$	$F_u$	$F_{\text{total}}$	Obs.	$h k 0$	$F_u$	$F_{\text{total}}$	Obs.	$h k 0$	$F_u$	$F_{\text{total}}$	Obs.
110	+ 136	+ 186	90	810	- 49	- 55	60	5100	- 131	- 143	100
020	+ 210	+ 163	150	470	- 6	+ 1	20	10 50	+ 156	+ 137	180
120	- 235	- 251	140	740	- 240	- 241	260	8 80	+ 163	+ 175	200
210	- 114	- 92	80	280	+ 132	+ 83	170	3110	- 54	- 48	0
220	- 124	- 111	80	820	- 132	- 133	140	11 30	+ 42	+ 50	60
130	+ 29	+ 54	40	660	- 195	- 199	220	7 90	- 3	+ 2	0
310	- 278	- 237	130	380	- 24	- 36	0	9 70	+ 166	+ 181	200
230	- 237	- 279	170	830	- 104	- 116	90	6100	- 35	- 50	0
320	+ 53	+ 29	0	570	- 184	- 184	190	10 60	- 35	- 58	40
040	- 74	- 42	40	750	- 5	- 38	0	4110	- 194	- 194	210
140	- 266	- 230	180	480	+ 51	+ 54	80	11 40	+ 51	+ 83	40
410	+ 128	+ 105	100	840	+ 51	+ 40	70	0120	+ 132	+ 118	120
330	- 61	- 58	10	190	- 63	- 60	100	1120	+ 136	+ 137	120
240	+ 42	+ 106	0	910	- 167	- 194	170	12 10	- 61	- 81	110
420	- 42	+ 6	20	290	+ 144	+ 120	190	8 90	+ 77	+ 64	60
340	+ 61	+ 20	50	920	+ 107	+ 107	120	9 80	- 58	- 55	110
430	+ 278	+ 275	230	670	+ 2	- 33	80	5110	+ 40	+ 24	20
150	- 82	- 44	60	760	- 96	- 76	100	11 50	- 124	- 129	100
510	+ 204	+ 179	210	580	- 65	- 88	40	2120	- 82	- 80	50
250	- 170	- 229	190	850	- 81	- 71	70	12 20	+ 82	+ 99	90
520	+ 142	+ 159	150	390	+ 127	+ 120	210	7100	+ 194	+ 177	190
440	+ 17	- 17	30	930	- 38	+ 3	0	10 70	- 5	- 3	0
350	+ 174	+ 224	140	490	- 170	- 197	220	3120	- 34	- 48	30
530	+ 48	+ 31	80	940	+ 128	+ 145	200	12 30	- 146	- 165	190
060	- 250	- 206	220	770	- 5	+ 5	0	6110	+ 76	+ 73	80
160	- 102	- 95	120	0100	- 42	- 63	20	11 60	+ 22	+ 36	0
610	- 50	- 39	40	6 80	- 178	- 181	180	4120	- 31	- 37	0
260	+ 155	+ 184	190	8 60	+ 178	+ 168	170	12 40	- 31	- 29	40
620	+ 155	+ 182	160	1100	+ 191	+ 201	210	9 90	+ 94	+ 110	100
450	+ 204	+ 182	180	10 10	+ 92	+ 119	80	8100	+ 34	+ 30	70
540	+ 171	+ 143	160	2100	+ 26	+ 50	80	10 80	- 34	- 16	50
360	+ 24	+ 4	0	10 20	+ 26	+ 28	0	5120	- 92	- 91	70
630	- 105	- 131	130	5 90	- 102	- 57	80	12 50	- 111	- 104	130
170	- 112	- 101	140	9 50	+ 110	+ 66	140	1130	+ 77	+ 41	80
710	+ 5	- 25	10	3100	- 45	- 62	100	13 10	- 69	- 53	60
550	- 125	- 126	160	10 30	+ 200	+ 204	250	7110	+ 1	- 21	0
460	+ 57	+ 70	10	7 80	+ 98	+ 93	70	11 70	- 186	- 171	200
640	- 57	- 68	30	8 70	+ 2	+ 14	0	2130	+ 60	+ 76	70
270	+ 5	+ 1	20	4100	+ 8	- 4	0	13 20	- 144	- 144	110
720	- 205	- 205	230	10 40	- 8	+ 6	0	3130	- 171	- 188	130
370	+ 243	+ 231	280	6 90	+ 70	+ 67	70	13 30	- 15	+ 1	40
730	+ 1	+ 40	40	9 60	+ 53	+ 34	70	6120	+ 115	+ 125	90
560	+ 67	+ 59	90	1110	+ 25	+ 40	70	12 60	- 115	- 115	90
650	- 80	- 109	100	11 10	+ 186	+ 187	280	9100	- 111	- 106	130
080	- 215	- 243	270	2110	+ 160	+ 155	180	10 90	- 148	- 134	110
180	+ 100	+ 69	150	11 20	+ 44	+ 35	0				

The parameters are:

a) Atoms in special positions

Uranium	$.428 \pm .002$
Oxygen	$.55 \pm .02$ and $.31 \pm .02$
Sodium	$.81 \pm .03$

b) In general positions

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Oxygen	.26	.46	.84
Oxygen	.32	.48	.62
Carbon	.33	.45	.74
Methyl group	.44	.35	.77

These parameters result in an acceptable set of interatomic distances.

The acetate group is slightly distorted from the assumed shape.

Acetate oxygen to uranium	2.54 Å and 2.41 Å
Acetate oxygen to nearest uranyl oxygen	2.59 and 2.67
Acetate oxygen to sodium	2.39 and 2.41

For the distorted octahedron of oxygens around the sodium, the sides are 4.07, 4.00, 2.45, 2.72.

**Summary:** Sodium uranyl acetate is cubic, space group  $T^4(F2_13)$ . The cell size is  $10.670 \pm .001$  Å. There are four molecules in the unit cell. The uranium is accurately located. On a basis of packing considerations, the acetate groups were located approximately. The sodium was located at a point suggested both by X-ray evidence and packing considerations.

I wish to thank Prof. W. L. Bragg and Prof. C. C. Murdoch for their help and advice. Dr. Bradley's students made and measured the powder photograph from which the determination of the cell size was made.

Received 19 June 1935.

# Crystal Structures of Hydrated Compounds.

## II. Structure Type $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

By C. D. West in Cambridge (Mass.).

In continuation of the work started in *I* of this series<sup>1)</sup> the writer has prepared and examined a number of hydrated perchlorates and fluoborates of univalent and divalent metals. Among these are:

Monohydrates. 1a. Tetragonal  $LiBF_4 \cdot Aq$ , previously undescribed. 1b. Monoclinic  $NaClO_4 \cdot Aq$ . 1c. Orthorhombic  $AgClO_4 \cdot Aq$ .  $LiClO_4 \cdot Aq$  is expected to be isomorphous with the corresponding fluoborate, and similarly  $AgBF_4 \cdot Aq$  with the perchlorate.

Trihydrates. 3a. Hexagonal  $LiBF_4 \cdot 3Aq$ , previously undescribed; isomorphous with the perchlorate and thus related to the iodide, as shown in *I*. 3b. Hexagonal  $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3Aq$ , described in *I*.

Hexahydrates. 6a. Hexagonal fluoborates and perchlorates  $R(MX_4)_2 \cdot 6Aq$ , where  $R = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ , — an isomorphous series of twelve hydrates. 6b. Trigonal  $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$ ,  $Cd(BF_4)_2 \cdot 6Aq$ ,  $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$ . 6c. Monoclinic  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$  and  $Cu(BF_4)_2 \cdot 6Aq$ .

From aqueous solution the hydrated perchlorates and fluoborates as a class give wellformed crystals which are not deliquescent in air at low humidities such as prevail in winter. The hydrated fluoborates in general seem to be less stable than the corresponding perchlorates, having lower melting or transition points and higher dissociation pressures. Presumably the permanganates ( $MX_4 = MnO_4$ ) will be isomorphous with the corresponding perchlorates.

Of the above crystals, structures have been found for types 1a, 3a, 6a and 6b. The latter three structures are closely related to each other and together form an extensive morphotropic series. After a review of type 3a, the structure of type 6a and its peculiar twinning will be described in this account.

Trihydrates, type 3a.  $LiBF_4 \cdot 3Aq$  crystallises from water solution in hexagonal prisms, optically uniaxial negative, unstable above about  $23^\circ$  when it undergoes transition to the tetragonal monohydrate. X-ray examination shows complete isomorphism with  $LiClO_4 \cdot 3Aq$ . The structure of the latter (see *I*) is: dihexagonal pyramidal,  $C_{6v}^4$ ,  $a = 7.71$ ,  $c = 5.42$ ,  $Z = 2$ , extinctions  $hh \cdot u$  ( $u = \text{odd}$ ,  $g = \text{even}$ ). Positions a)  $2Li$  in  $0090^\circ$ , b)  $2Cl$  in  $120\ 240\ 0$ ,  $2O_I$  in  $120\ 240\ 100$ , c)  $6O_{II}$  in  $158\ 158\ 33$ ,  $6Aq$  in

1) Z. Kristallogr. 88 (1934) 198.



45 45 180°. *Li* atoms are at the centers of water octahedrons which share faces parallel to the basal plane, the coordination being the same as in *LiIO*<sub>3</sub>. The following points concerning this structure were not brought in *I*. The shared edges of the water octahedrons (2.88 *AU*) are shorter than the unshared edges (3.18), similar to the case of many oxide coordination structures. Each water is associated with five perchlorate oxygens, namely two *O*<sub>II</sub> at 2.94 nearly in the same basal plane, one *O*<sub>I</sub> at 3.04 and two *O*<sub>II</sub> at 3.28 not in the same basal plane. For the closer pair the *O-Aq-O* angle is about 130°. Each *Aq* also has two *Li* neighbors at 3.14, one above and one below, so that the *Li-Aq-Li* angle is about 102°. Thus the water oxygen appears to be tetrahedral and its two hydrogens are probably fixed in general positions directed toward the nearer perchlorate oxygens. This forms a slightly puckered oxygen six-ring with alternating *Aq* and *O*<sub>II</sub> at the corners and *H* on the edges — a configuration similar to the plane six-ring found in *H*<sub>3</sub>*BO*<sub>3</sub> by Zachariasen<sup>1</sup>), with the *O-O* edge 2.71 instead of 2.94. See Fig. 3. In the corresponding *LiBF*<sub>4</sub>·3*Aq* the arrangement will be similar with a six-ring of alternate *Aq* and *F*<sub>II</sub>. In *LiI*·3*Aq* it is reasonable to suppose that the water has a similar fixed orientation.

Hexahydrates, type 6a. Like its eleven isomorphs and like the *Li*-crystal (in the following the term *M*-crystal will refer to the hydrated perchlorate of metal *M*) *Mg(ClO*<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6*Aq* forms slender hexagonal prisms 1010, unlike the *Li*-crystal the prism is irregularly terminated and without identifiable end faces. X-ray photographs of the members of the series, perhaps a total of fifty films, were made in order to establish the series and work out the structure. Laue, oscillation and powder methods were used with *Mo*-radiation.

X-ray symmetry of the basal Laue and other photographs is *D*<sub>6h</sub>. The hexagonal axes shown by layer line separations and confirmed by analysis of the Laue data are, for the *Mg*-crystal: *a* = 15.52, ortho-axis  $a\sqrt{3} = 26.90$ , *c* = 5.26, *Z* = 4. The horizontal axes of the *Mg*-crystal are doubled over those of the *Li*-crystal; to facilitate reference to corresponding reflections from the two crystals, in the following the horizontal axes *a*, *b* and Miller indices *hk* for the *Li*-crystal will be doubled over their previous values. The new unit for the latter contains 8*Li* as compared with 4*Mg* in the *Mg*-unit, but otherwise the two units are similar in size and contents. See Table IV for other lattice constants.

The following regularities are consistently observed on all photographs of all members of the *Mg*-series:

1) Z. Kristallogr. 88 (1934) 150.

1. Reflections  $hu \cdot u$  ( $i \cdot e \cdot gu \cdot u$ ,  $uu \cdot u$ , etc.) are all present. These necessitate the longer horizontal axes, since they do not appear with the *Li*-crystal. They will be called the *Überstruktur* reflections.

2.  $gg \cdot u$  are present, except  $h_g h_g \cdot u$ , as with the *Li*-crystal.

3.  $gg \cdot g$  are present as with the *Li*-crystal.

4.  $hu \cdot g$  ( $i \cdot e \cdot gu \cdot g$ ,  $uu \cdot g$ , etc.), and  $h_g h_g \cdot u$ , are all absent as with the *Li*-crystal. The latter three sets (2, 3, 4) will be called the regular structure reflections.

No arrangement in general or special positions of any hexagonal or trigonal space group will account for these peculiar but consistent absences. Thus it is impossible to start with the usual structure analytical methods. However, further regularities are noted concerning the intensities of individual reflections:

1. Reflections  $hu \cdot u$  are of uniform intensity, except for a regular decline as the scattering angle increases, and become relatively stronger as a heavier atom (*Co*) is substituted for a lighter one (*Mg*). Hence  $F = F(M)$ ,  $F(P) = 0$ , where  $F$  denotes the amplitude of reflection  $hk \cdot l$ , and  $P$  and  $M$  denote the water-perchlorate and metal lattices, respectively.

2. Corresponding reflections  $gg \cdot u$  have the same relative intensities on all photographs of all perchlorates, including the *Li*-crystal. Hence the *P*-lattice is identical in all crystals of the series, and  $F = F(P)$ ,  $F(M) = 0$ .

3. Corresponding reflections  $gg \cdot g$  vary in relative intensities as 2 *Li* are replaced by *Mg*, as *Mg* are replaced by *Co*, etc. Hence  $F = F(M) + F(P)$ .

4. For  $hu \cdot g$  and  $h_g h_g \cdot u$  reflections, obviously  $F(M) = F(P) = 0$ .

Thus, not only do the *Li*- and *Mg*-crystals have similar lattice constants, but also for all regular reflections (2, 3, 4) the expression for amplitude  $F$  has a similar form for the two crystals. Now if, entirely arbitrarily,  $f_{Mg}$  is substituted for  $2f_{Li}$  in the expression for  $F_{gg \cdot g}$ , it results that there is agreement between calculated amplitudes and observed intensities for all regular reflections.

What coordinates for the 4 *Mg* will have them contribute to  $hu \cdot u$  and  $gg \cdot g$ , extinguish for  $gg \cdot u$  and  $hu \cdot g$ ? Intensity considerations show that the *a*-coordinates are necessarily  $00$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0$ ,  $0\frac{1}{2}$ , and the *c*-coordinates are necessarily  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ . Although there are six ways of combining these to form coordinate triples, the six ways are equivalent to each other, that is to the set  $00\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$ . These are half of the eight points previously occupied by *Li*, they place the *Mg* on a face-centered lattice with hexagonal axes. The *Mg* give the desired extinctions, as is seen by writing  $gg \cdot u$  in the form  $g g' \overline{g' g' u}$ , and similarly  $hu \cdot g$  in the form  $h u \overline{h + u g}$ ; all possible index triples of these forms

are mixed, hence the amplitudes are zero. Likewise the  $Mg$  make the desired contribution to  $gg \cdot g$  reflections, since for these all possible index triples are unmixed.

With regard to the Überstruktur  $hu \cdot u$  reflections the situation is hardly so simple. When  $Mg$  is at the points of a face-centered hexagonal lattice, the symmetry of the lattice is in fact no longer hexagonal but only orthorhombic. Because of this, the  $Mg$  would contribute to only one third of the observed  $hu \cdot u$  reflections, in other words the  $hu \cdot u$  reflections would have only orthorhombic symmetry instead of the observed dihexagonal symmetry. Also the expected horizontal orthorhombic translations would be only one half of the observed translations (they would be namely  $a/2$  and  $a\sqrt{3}/2$ ), although the orthorhombic translations of the  $M$ -lattice (body centered unit) would be congruent with the orthohexagonal translations of the  $P$ -lattice (base centered). The combined  $P + M$  unit would have the symmetry of  $C_{2v}^7$  (Fig. 1).

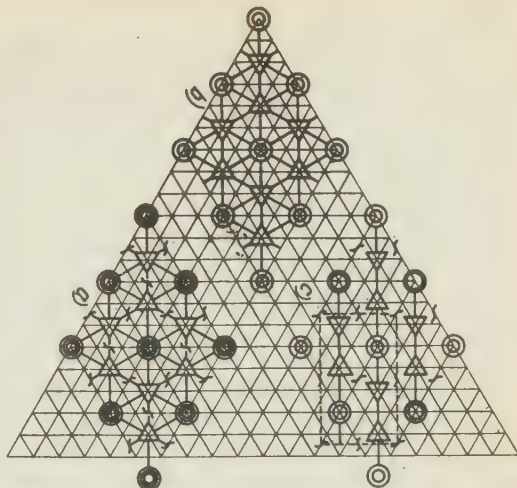


Fig. 1. Schematic structures of a)  $LiClO_4 \cdot 3Ag$ ,  $C_{6v}^4$ ; b)  $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6Ag$ ,  $C_{3v}^3$ ; and c)  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6Ag$ ,  $C_{2v}^7$ , projected on basal plane. Triangles in two different orientations are  $ClO_4$  tetrahedrons at two different heights, all pointing in the same direction normal to plane of projection; two kinds of circles are metal atoms in two layers separated by  $c/2$ . Symmetry planes (full lines) and twofold screw axes are shown, threefold axes of a) and b) are omitted.

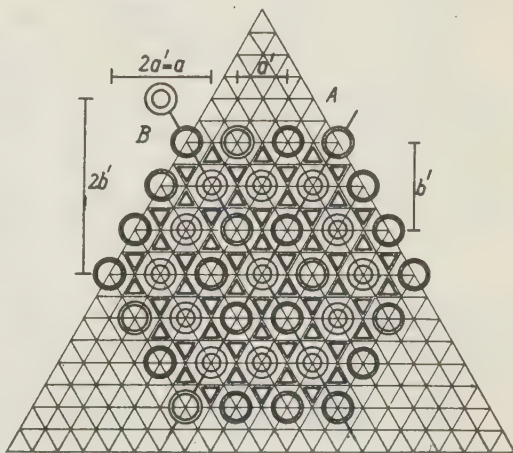


Fig. 2. Cyclic threeeling of  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6Ag$ , symbols with same meaning as in Fig. 1 except that full lines are twinning boundaries. Translations  $a'$ ,  $b'$  of individual A are parallel to double translations of individual B, and vice versa.



To account for the observed X-ray symmetry and horizontal translations of the  $hu \cdot u$  reflections, it is necessary to introduce a threefold vertical twinning axis into the orthorhombic structure. Fig. 2 shows a simple way of doing this so as to meet both requirements. Since the threefold rotation is automatically performed by the symmetry already assigned to the  $P$ -lattice, the twinning is to apply only to the  $M$ -lattice. The structure as a whole is thus not twinned in the usual sense, for one part has high symmetry and continuity, the other part has low symmetry and it alone is discontinuous at the twinning boundaries. To emphasise this novel feature, the term hermaprodite instead of twin might properly be applied. I am not aware of previous examples of this type of twinning, which is possible only because the  $P$ -lattice has perfect dihexagonal symmetry.

A consideration of all other possible ways of removing half of the 8  $Li$  from the hexagonal unit shows that none is compatible with the observed intensities. If the 4  $Mg$

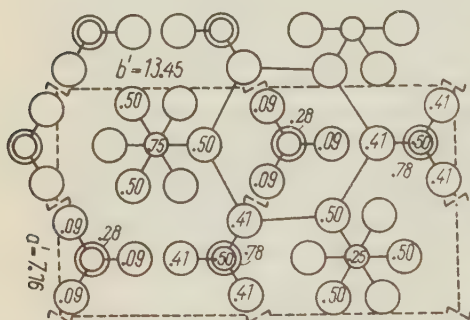


Fig. 3. Orthorhombic unit of  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$ . Large circles are water or oxygen, small circles are  $Mg$  (heights  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ ) or  $Cl$  (heights 0,  $\frac{1}{2}$ ). A six-ring of three waters and three perchlorate oxygens is outlined.

are distributed statistically over the 8  $Li$  points, the effective symmetry remains  $C_{6v}^4$ , but the calculated contribution to the  $hu \cdot u$  reflections is zero. If one complete basal net plane of  $Li$  is removed, say the layer at height  $c/4$ , there remains a layer lattice with the symmetry of  $C_{3v}^1$ , the calculated intensities of the regular structure reflections are thereby changed, but again there is no contribution to  $hu \cdot u$  since the horizontal axes

remain unchanged in length. It will be shown in another account, however, how  $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$  has a layer lattice of just this kind. The symmetry properties of the three structures mentioned, hexagonal, trigonal and orthorhombic, are given in Fig. 1.

The formal description of the orthorhombic structure, which alone accounts for all observations and then only on the assumption of twinning, follows:  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$ , orthorhombic pyramidal,  $C_{2v}^7$ , axes  $a' = a/2 = 7.76$ ,  $b' = a'\sqrt{3} = 13.46$ ,  $c' = c = 5.26$ ,  $Z = 2$ . With twinned crystals the horizontal axes are observed doubled over these values, as shown in Fig. 2. Equivalent points twofold (symmetry planes):  $\frac{1}{4}uv$ ,  $\frac{3}{4}\bar{u}v + \frac{1}{2}$ ,



and fourfold (general positions):  $xyz$ ,  $\bar{x}\bar{y}z + \frac{1}{2}$ ,  $x + \frac{1}{2}\bar{y}z + \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} - xyz$ , the origin being taken in a twofold axis. The atomic positions are taken over from those previously found for  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{Aq}$ , namely  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cl}_{\text{I-III}}$ ,  $\text{O}_{\text{I-IV}}$ ,  $\text{Aq}_{\text{I-II}}$  are on symmetry planes,  $\text{O}_{\text{V-VI}}$  and  $\text{Aq}_{\text{III-IV}}$  are in general positions. Although there are 30 parameters not fixed by the space group, these are reduced to 7 by the two conditions, that the  $M$ -lattice is exactly body centered, and that the  $P$ -lattice has dihexagonal symmetry. The parameters are shown in Table I and the structure is shown in Fig. 3.

Table I.

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{Aq}$  parameters, orthorhombic axes of Figure 3.

	$a' =$ 7.76	$b' =$ 13.46	$c' =$ 5.26		$a'$	$b'$	$c'$
$\text{Mg}$	90	90	$270^\circ$	$\text{Aq (I)}$	90	45	$0^\circ$
$\text{Cl (I)}$	90	— 30	180	$\text{Aq (II)}$	90	135	180
$\text{Cl (II)}$	90	210	0				
$\text{O (I)}$	90	— 30	280	$\text{Aq (III)}$	22.5	67.5	180
$\text{O (II)}$	90	210	100	$\text{Aq (IV)}$	22.5	112.5	0
$\text{O (III)}$	90	— 68	147	$\text{O (V)}$	33	— 41	147
$\text{O (IV)}$	90	248	— 33	$\text{O (VI)}$	33	191	— 33

Transformation equations for indices referred to hexagonal and orthorhombic axial systems are:  $k' = k/2$ ,  $k' = (k + 2h)/2$ , and conversely  $h = k' - k'$ ,  $k = 2h'$ , the  $l$  indices being identical in the two systems. The equivalence of reflections in the two notations is shown in Table II. The absences  $g' O u'$  and  $u' O g'$  required by  $C_{2v}^7$  are satisfied, but these constitute only a part of the systematic absences due to special values of the adjustable coordinates.

Table II. Hexagonal ( $hk \cdot l$ ) and orthorhombic ( $h'k'l'$ ) indexes of reflections.

	$hk \cdot l$	$h'k'l'$	$h' + k'$	$h' + k' + l'$	$F(P)$	$F(M)$
1)	$ug \cdot u$	$guu, ugu$	odd	even	$O$	$F(M)$
2)	$gg \cdot u$	$ggu, uuu$	even	odd	$F(P)$	$O$
3)	$gg \cdot g$	$uug, ggg$	even	even	$F(P)$	$F(M)$
4) {	$h_g h_g \cdot u$	$g0u, h3hu$	even	odd	$O$	$O$
	$ug \cdot g$	$gug, ugg$	odd	odd	$O$	$O$

The agreement between calculated amplitudes and observed intensities, shown by representative data of Table III, suffices to establish the structure. Throughout this table, as elsewhere, the indices  $hk \cdot l$  refer to hexagonal axes. The calculation of amplitudes of regular structure

reflections is simple, since for  $gg \cdot u$  the  $P$ -contribution is merely reproduced from the preceding paper *I*, and again the known  $P$ -contribution to  $gg \cdot g$  needs only to be combined with  $f_M$  (in place of  $2f_{Li}$  as previously) found in the compilation of James and Brindley.

Table III. Intensity data for hydrated perchlorates.

III — 1.  $hu \cdot u$  reflections,  $M$ -lattice.

Laue data				$a$ -axis oscillation		$c$ -axis oscillation	
$h, k, l$	$Li$	$Mg$	$Co$	$hk.l$	$Co$	$hk.l$	$Mn$
13,0,1	a	w	m	90.1	m	10.1	m
12,1,1	a	w	m	81.1	m	30.1	m
11,2,1	a	w	m	72.1	m	50.1	m
10,3,1	a	w	m	63.1	m	70.1	mw
9,4,1	a	w	m	54.1	m		
8,5,1	a	w	m	71.1	m		
7,6,1	a	w	m	53.1	m		
13,1,1	a	w	mw				
11,3,1	a	w	m				
9,5,1	a	w	m				
7,7,1	a	mw	m				

III — 2.  $gg \cdot u$  reflections,  $P$ -lattice.

$h, k, l$	$F$	$Li$	$Mg$	$Zn$	$h, k, l$	$F$	$Li$	$Mg$	$Zn$
Laue Data									
12,0,1	6	vw	w	w	14,0,1	10	st	m	m
10,2,1	18	st	st	st	12,2,1	8	m	m	m
8,4,1	16	st	st	st	10,4,1	8	m	m	m
6,6,1	0	a	a	a	8,6,1	11	st	st	mst

## Oscillation Data

$l = 1$					$l = 3$			
$hk/$								
00	0	a	a	a	0	a	a	a
20	30	vst	st	vst	21	st	st	vst
22	0	a	a	a	0	a	a	a
40	48	vst	vst	vst	31	vst	vst	st
42	24	st	vst	m	10	mst	m	mw
60	13	mw	m	mw	24	mst	mst	m
44	0	a	a	a	0	a	a	a
62	16	st	st	mst	19	st	st	m
80	13	m	m	m	15	mst	m	mst
64	18	mst	st	mst	14	mst	m	m
82	9	m	mw	mw	5	w	a	a
10,0	12	w	a	a	3	w	w	a
66	0	a	a	a	0	a	a	a
84	16	m	m	m	13	mst	m	m
10,2	18	st	st	mst	17	st	mst	m

Table III. (continuation).

III — 3.  $gg \cdot g$  reflections,  $P + M$  lattices. Oscillation Data.

$hk$	$l = 0$				$l = 2$				$l = 4$			
	$F$	$Mg$	$F$	$Zn$	$(F)$	$Mg$	$(F)$	$Zn$	$(F)$	$Mg$	$(F)$	$Zn$
0	—	—	—	—	65	vst	54	vst	31	st	44	st
20	—	6 vw	11	m	15	mst	21	vst	9		22	
22	44	vst	60	vst	4	vw	15	mst	19	st	32	vst
40	—	1 a	15	w	21	mst	32	vst	16	m	8	w
42	—	26 vst	—	11 m	23	vst	34	vst	6	w	6	w
60	8	m	23	st	14	m	24	mst	21	st	32	st
44	42	vst	56	st	9	w	2	vw	20		31	vst
62	11	m	25	mst	12	m	20	mst	12	mw	8	w
80	—	19 mst	—	5 mw	20	mst	31	st	4	a	6	a
64	4	a	18	mst	7	vw	11	m	11	a	20	w
82	27	vst	40	st	2	vw	8	a	18	mst	26	mst
10,0	—	14 w	—	1 a	18	m	28	mst	5	a	4	a
66	53	vst	65	vst	26	st	19	m	18	m	26	m
84	—	4 a	8	w	7	w	16	mst	5	a	13	m
10,2	—	1 a	11	w	11	m	21	m	11	w	5	a

III — 4. Powder photograph of  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6 Aq$ .

$hk.l$	$1/d^2$		$H$	$F$	$HF^2/100$	$I$
	obs.	calc.				obs.
20.0	.0221	.0221	3	8	2	1/2
10.1	.0422	.0425	6/3	24	11	2
11.1		.0536	6/3	24	11	0
20.1	.0590	.0591	6	30	54	7
22.0	.0655	.0662	3	57	98	8
21.1	.0750	.0756	12/3	22	19	1
30.1	.0864	.0866	6/3	22	10	1/2
40.0		.0882	3	12	4	0
31.1	.1078	.1089	12/3	22	19	1/2
40.1	.1250	.1252	6	48	138	8

The dual nature of the structure and the ubiquitous twinning of the  $M$ -lattice raise the question of calculating relative amplitudes of regular and Überstruktur reflections from the twinned crystal, a question that does not arise for a single crystal, nor in the calculation of powder intensities. For an untwinned crystal all of the  $M$ -atoms would contribute alike to each  $gg \cdot g$  and to each  $hu \cdot u$ , the former would exhibit hexagonal, the latter orthorhombic symmetry. For the twinned structure of Fig. 2 all of the  $M$ -atoms again contribute to each  $gg \cdot g$ , but only one third of them to each  $hu \cdot u$ , both sets now having hexagonal symmetry. In other words the symmetry of the  $hu \cdot u$  reflections is increased by twinning at

the expense of their intensity. For oscillation photographs the manner of twinning, the absorption of the crystal and its orientation in the primary beam will obviously complicate the intensity comparison of regular and Überstruktur reflections. The comparison is better made with powder and basal Laue photographs. With the latter the essential requirement that all  $hu \cdot u$  spots have uniform intensity is satisfied, but for crystals of the heavier metals the intensity of these spots appears to be relatively too strong.

Of the eight octahedral positions in the  $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{Aq}$  structure only four are occupied in the  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{Aq}$  structure in such a manner that a layer lattice is not formed, but the cations have the maximum possible separation from each other. The  $\text{MgAq}_6$  octahedrons ( $\text{Mg} - \text{Aq} = 2.14 \text{ \AA}$ ) and the  $\text{ClO}_4$  tetrahedrons ( $\text{Cl} - \text{O} = 1.50$ ) remain as before. The horizontal axes have expanded slightly, the  $c$ -axis has contracted from 5.42 to 5.26, bringing the octahedron edges, now all unshared, somewhat nearer to equality (2.90 and 3.10 instead of 2.88 and 3.18 for  $\text{Li}$ ). The six-ring of alternate  $\text{Aq}$  and  $\text{O}$  at the points of a nearly plane hexagon, with  $\text{H}$  presumably on the edges, as described in an earlier paragraph, is retained unchanged. Each water oxygen, being bonded to only one  $\text{Mg}$ , is no longer tetrahedral.

Further data. In Table IV are given some constants of the twelve hydrates of the  $\text{Mg}$ -series for comparison with the constants of related hydrates. These constants were measured by the writer except the »density-lit« figures, which are taken from International Critical Tables vol. I. This and other references state a different degree of hydration, for some of the perchlorates from that assumed here<sup>1</sup>). In the course of the microscope and X-ray examination of a large number of crystals I never found evidence of solid phases other than the hexahydrates. Refractive indices were measured by the immersion method with white light to .005. The symbol  $V$  denotes the quotient, molecular weight/density, the latter was measured by suspension to .04. In each case the volume of the perchlorate  $P$  is somewhat larger than that of the corresponding fluoborate  $V_F$ , as would be anticipated. The axial lengths are reliable to about 1%. The mean refractive index of each fluoborate is about 0.13 lower than that of the corresponding perchlorate, but the optical character is the same.

Balz and Zinser recently reported density and molvolume for some metal fluoborate hexahydrates as follows:  $\text{Mn}$  1.994, 168.8;  $\text{Co}$  2.088, 163.2;  $\text{Ni}$  2.142, 158.9;  $\text{Cu}$  2.253, 153.3;  $\text{Zn}$  2.120, 163.7<sup>2</sup>). With the

1) For fluoborates see Wilke-Dörfurt and Balz, Z. anorg. allgem. Chem. **159** (1927) 197. 2) Z. anorg. allg. Chem. **221** (1935) 247.



exception of the *Cu* hydrate these agree sufficiently with the values of table IV, last two columns.

Table IV. Physical constants of hydrated perchlorates and fluoborates<sup>1)</sup>.

Refr. $\omega$	Index $\epsilon$	$R''(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$				$R''(BF_4)_2 \cdot 6Aq$		$D.$ X-ray	$D.$ susp	$V_F$ cc.
		Density lit	Density susp	$V_P$ cc.	axes, $a$	$AU$ $c$	$D.$			
<i>Li</i> <sub>2</sub>	1.483	1.448	1.84	1.893	169.5	15.42	5.42	1.90	1.813	163.0
<i>Mg</i>	1.482	1.458	1.97	1.981	167.0	15.52	5.26	1.99	1.849	165.6
<i>Mn</i>	1.492	1.475	1.99	2.102	172.0	15.70	5.30	2.10	1.982	169.9
<i>Fe</i>	1.493	1.478		2.147	169.0	15.58	5.24	2.17	2.038	165.8
<i>Co</i>	1.510	1.490	2.08	2.198	165.7	15.52	5.20	2.22	2.081	163.8
<i>Ni</i>	1.518	1.498	2.15	2.252	162.3	15.46	5.17	2.25	2.136	159.6
<i>Cu</i>	1.505 = $\beta$		1.96	2.245	165.1	Monoclinic			2.175	158.8
<i>Zn</i>	1.508	1.487	2.15	2.252	165.5	15.52	5.20	2.26	2.120	163.8
<i>Cd</i>	1.489	1.480		2.368	177.1	15.92	5.30	2.38	2.292	172.1
<i>Hg</i>	1.511	1.509	2.78	2.791	182.0	Trigonal				

On allowing a saturated solution of *Li* and *Co* perchlorates to crystallise at room temperature, there first separate colorless (and hence pure) crystals of the *Li*-hydrate, but these later become encased in a red shell representing a distinct oriented *Co*-rich phase. *Co* and *Ni* perchlorates give mixed crystals from solution as shown by their color, but a solution of *Co* and *Cu* perchlorates deposits apparently pure crystals of the *Co*-hydrate, nor is any mixing of the solid phases evident. Further experiments on miscibility and oriented growth in this series would be of interest.

The previously stated fact that terminal faces are consistently absent from the hexagonal prisms of the hexahydrates is probably an external expression of the twinning. Very perfect prisms were obtained with one crop of the *Co*-crystals; the measured interfacial angles of several of these differed from the ideal 60° generally by less than 2' on the reflecting goniometer. There is no evidence of other than perfect hexagonal symmetry in the prism zone. The optical examination, an account of which has been deferred to this point, is facilitated by the presence of a basal cleavage. At first sight the basal sections appear homogeneous with a perfect uniaxial negative cross. Closer examination however shows occasional optical anomalies among the divalent metal hydrates some

1) The  $a$ -axes of the *Li*<sub>2</sub> and *Cd* hydrates are doubled over their true values. The other principal indices of the *Cu* hydrate are 1.495 and 1.522.

sections of the *Mg*, *Fe* and *Co* crystals appearing to consist of three biaxial individuals with boundaries dividing the section into triangular sextants. In such a sextant the trace of the axial plane is sometimes parallel and sometimes inclined  $30^\circ$  to the edge of the hexagonal section. The opening of the isogyres is very small with the *Fe* and *Co* crystals, but with *Mg* (fluoborate as well as perchlorate) the biaxiality is readily apparent with  $2V$  varying around  $16^\circ 1'$ .

On a few of the basal Laue photographs, for example  $Mn(BF_4)_2 \cdot 6Aq$ , a slight but easily perceptible lack of register or uniformity of the  $hu \cdot u$  spots is observed, distinguishing them from the  $gg \cdot u$  spots. Such effects are never observed with single crystals. They confirm the presence of twinning and indicate a slight disorientation or disparity in size of the individuals making up the twin.

The crystals of  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$  examined, while optically of a perfect uniaxial character, showed anomalous X-ray diffraction effects. The regular structure spots are sharply defined on Laue and oscillation photographs, the  $h_g h_g \cdot u$  spots are absent, the symmetry is dihexagonal as with the other crystals. But the  $hu \cdot u$  spots are weak and diffuse, especially on basal Laue photographs they have an unusual appearance: each sharp  $gg \cdot u$  spot is at the center of a hexagon traced by blurred  $hu \cdot u$  spots, the hexagons forming a continuous net whose meshes increase in size as the distance from the primary beam increases. On an *a*-axis photograph the period of the sharp  $gg \cdot u$  and  $gg \cdot g$  spots (7.76 AU) is not perfectly doubled by the diffuse  $hu \cdot u$  spots, although on a *b*-axis photograph the *b*-period appears normal for the  $hu \cdot u$  spots (27.0 AU). These facts indicate an indefiniteness in the horizontal periods of the metal lattice alone which, while not surprising in view of the dual nature of the structure, would bear further investigation. Crystals of  $Zn(BF_4)_2 \cdot 6Aq$  are optically uniaxial negative and give normal  $hu \cdot u$  reflections.

Copper salts, type 6c. The monoclinic copper salts unexpectedly fall out of the present series, their morphology and optical character do not suggest any simple relation to the hexagonal structure of the other hydrates, only the mol volumes are similar. Crystals of  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$  are prismatic along the *c*-axis or tabular from (100) and very rich in prism and end faces. Approximate angles in the prism zone are:  $010 \wedge P_1 = 18^\circ 30'$ ,  $010 \wedge P_2 = 28^\circ 58' - 29^\circ 40'$ ,  $010 \wedge P_3 = 39^\circ 30' - 40^\circ 3'$ ,

1) The hydrated perchlorates of *Co* and *Ni* are described by R. Sabot, Bull. Soc. Min. Fr. 84 (1911) 144, also in Golblum and Terlikowski, Bull. Soc. Chim. 11 (1912) 103, 146: »hexagonal prisms with 1010 and 0001, rigorously uniaxial negative«.

$010 \wedge P_4 = 58^\circ 48' - 59^\circ 0'$ , and of course  $010 \wedge 100 = 90^\circ 0'$ . The character is biaxial positive with  $2V = 54^\circ$ , the acute bisectrix is parallel to the  $b$ -axis (symmetry axis), the obtuse bisectrix  $\alpha \wedge c = 23^\circ$ , with marked crossed dispersion such that this angle is greater for red than for blue light, and the colors in the extinction position are anomalous.  $Cu(BF_4)_2 \cdot 6Ag$  is isomorphous with similar orientation of the index ellipsoid and the same crossed dispersion, but with  $2V$  large and  $\alpha \wedge c = 59^\circ$ . Other constants are found in Table IV.

Remarks. In crystals the hexaquo and hexammine complexes are both in effect regular octahedral, the  $Co-O$  and  $Co-N$  distances are both  $2.1 - 2.2 AU$ . The hexaquo perchlorate structure, which is without analogue among simple structure types, is much more tightly packed than the corresponding hexammine  $R(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$ , which is a  $CaF_2$  arrangement of tetrahedral and octahedral complex ions. For the  $Co$ -hexammine  $a = 11.45$ ,  $V = 375 A^3$  per formula, for the  $Ni$ -hexammine  $a = 11.41$ ,  $V = 373^1$ ; while for the hexahydrates the volumes are 272 and 268  $A^3$  respectively, a shrinkage of 28%. Microscopic examination of the hexammines by the writer shows that they are isotropic octahedrons which cleave easily and have the refractive indexes for sodium light:  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6Am$  1.430,  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6Am$  1.437. Thus there is also a large difference from the mean indexes of the corresponding hexahydrates, and opposite to the volume difference. It follows from the foregoing figures that the differences noted are such as to preserve in the crystals the differences in mol volume and mol refraction of the free liquids  $NH_3$  and  $H_2O$ .

The foregoing account has shown that in the hydrated perchlorates and fluoborates, and presumably permanganates, of  $Li$  and  $Mg$  there is an isomorphous replacement of these metals in the special sense that  $Mg$  occupies one half of the  $Li$  points with only slight differences in structure (atomic positions, axial lengths). Whether the replacement is isomorphous in the other hydrates listed in *I* cannot be answered from available data, since of them only the structure of  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , and of the corresponding bromide, is known<sup>2</sup>). There is a hydrate series not previously noted where evidence points to the isomorphous replacement of 2  $Li$  by  $Mg$ , namely the acid malates  $R'H_2$  (malate)<sub>2</sub>  $\cdot 2 H_2O$ , which could be written  $R'(OH_3)_2(OOC \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COO)_2$ . Traube found that these crystallise in the tetragonal trapezohedral class and are opti-

1) Hassel and Kringstad, Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932) 281.

2) Andress and Gundermann, Z. Kristallogr. **87** (1934) 345.

cally active<sup>1</sup>). To show the isomorphism it is necessary to rename Traube's growth form (111) as (223) for the salt with  $R' = Li_2$ , justifiably since the latter form is found, and sometimes even predominates, on other crystals of the series. The new axial ratio for *Li* becomes  $c/a = 1.245 \times 1.5 = 1.868$ . The other members of the series, with Traube's axial ratios, are: *Mg* 2.045, *Mn* 2.016, *Co* 1.997, *Ni* 2.025, *Cu* 1.995, *Zn* 2.041. Since the densities are not known it cannot be said in which direction the axial lengths change in the process of replacement. Sign of birefringence and etching phenomena are the same for all members, the presence of optical anomalies in some of the divalent metal members parallels the present case of the hydrated perchlorates. This isomorphism of the *Li*- and divalent metal malates, which was not pointed out either by Traube or by Groth<sup>2</sup>), remains to be confirmed by x-ray examination.

A parallel case of the isomorphous *Li-Mg* replacement, and one treated by previous writers, is found in their anhydrous chlorides. When alternate (111) layers of *Li* are removed from *LiCl* (*NaCl* structure) and the others replaced with *Mg*, there results the trigonal layer lattice of (*CdCl*<sub>2</sub> structure). Similar to the hydrated perchlorates, the replacement alters neither coordination nor symmetry and dimensions of the anion lattice perceptibly. In many other crystals of simple known structure, coordination and anion packing remain the same or similar but the replacement is not isomorphous in the special sense used above. Examples among artificial crystals are the fluoride, bromide, iodide, ferrite, titanate, telluride of *Li* and *Mg*.

The replacement of *Li*<sub>2</sub> in *Li*<sub>3</sub>*PO*<sub>4</sub> by *Mn* or *Fe* to form *LiMnPO*<sub>4</sub> (lithiophilite) or *LiFePO*<sub>4</sub> (triphylite) will probably be isomorphous in the sense used above<sup>3</sup>). The complete X-ray data and their analysis are not yet published for these crystals.

In conclusion, a structure for the *Mg(ClO*<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 *Aq* type has been derived from observations obtained with twinned crystals. The twinning in itself is evidence that the proposed structure is correct. It is none the less desirable to isolate a single individual for a final confirmation of the structure. In view of the variety of experimental conditions possible (composition, temperature, solvent, foreign ions) this task should not prove hopeless.

1) Z. Kristallogr. **31** (1899) 160.

2) Chem. Kryst. **3** (1910) 293.

3) Zambonini and Malossi, Z. Kristallogr. **80** (1931) 442; Zambonini and Laves, Z. Kristallogr. **88** (1932) 27.



The experimental work described in this account was done at the Chemical Laboratory of Harvard University prior to 1934. Facilities and apparatus were made available by the Director, Professor A. B. Lamb, to whom I am very grateful.

### Summary.

A survey is given of the crystal character of hydrated perchlorates and fluoborates of some univalent and divalent metals, *Li*, *Na*, *Ag*, *Mg*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Hg*. The structure of the  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6Aq$  type, including twelve isomorphous hydrates of *Mg*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Zn*, as found by analysis of X-ray data, is detailed in Fig. 3 and Table I. It is derived from the hexagonal structure of  $LiClO_4 \cdot 3Aq$ , previously described, by removing half of the *Li* atoms from octahedral positions and replacing the remainder with *Mg*. The crystals examined were all twinned in such a manner as to obscure the symmetry and dimensions of the true structure unit, which only became apparent after the complete structure had been found. The twinning has the novel feature that the water perchlorate lattice is continuous by virtue of its high true symmetry, the metal lattice alone, having a lower symmetry, is discontinuous at the twinning boundaries.

Received 13 July 1935.

---

# Über Kristallform und chemische Zusammensetzung von Lamprophyllit.

Von B. Goßner und K. Drexler in München.

## Einleitung.

Unsere Kenntnis von Kristallform und chemischer Zusammensetzung des Lamprophyllites ist noch unvollständig.

Kristalle von einer für die goniometrische Untersuchung ausreichenden Beschaffenheit standen uns zwar auch nicht zur Verfügung. Aber es gelang, die zur Ableitung des ihnen zukommenden Achsenverhältnisses erforderlichen Drehspektrogramme beizubringen.

Die röntgenographische Untersuchung hat auch die Kenntnis der in  $z \times M$  dargestellten strukturellen Einheit geliefert. Eine neue Analyse sollte die chemischen Grundlagen für die Ermittlung der Zusammensetzung der molekularen Einheit erbringen. Es gelang, das Ergebnis der Analyse in einer Formel darzustellen, mit einem zugehörigen Molekulargewicht, das mit dem aus der strukturellen Einheit abgeleiteten Werte übereinstimmt.

## Die strukturelle Einheit.

Nach ihren optischen Eigenschaften sind die Kristalle mit großer Wahrscheinlichkeit dem rhombischen System zuzuordnen.

In der röntgenographischen Untersuchung erhält diese Zuordnung eine Bestätigung. Das Laue-Diagramm für die Hauptfläche, die als (100) bezeichnet sei, enthält zwar einige Störungen und insbesondere sind die einzelnen Reflexe vielfach verzerrt und verwaschen; aber es zeigt deutlich die einem rhombischen Kristall zukommende Symmetrie. Auf einem guten Schwenkdiagramm für [001] als Drehungsachse sind die Einstiche auf den einzelnen Schichtlinienpaaren einander so zugeordnet, wie es einem rhombischen und nicht einem monoklinen Kristall entspricht.

Es ist also wohl endgültig die Entscheidung zugunsten der Zugehörigkeit zum rhombischen System zu treffen. Die Kristalle zeigen keinen piezoelektrischen Effekt, woraus sich weiterhin die Zuordnung zu  $V_{\lambda}$  ergibt.

Die Hauptfläche, zugleich Spaltfläche, der in einer Richtung langgestreckten, lamellar ausgebildeten Kristalle sei mit (100) bezeichnet. Die Richtung, nach der sie verlängert sind, wird zur  $c$ -Achse gewählt;  $b$ -Achse ist dann die dazu senkrechte Richtung in (100). Parallel der ersteren Richtung erscheint (100) gestreift. In  $c$  = braun und  $b$  = hellgelb

sind die beiden Schwingungsrichtungen in (100) hinsichtlich ihrer Farbe gekennzeichnet.

Ein Teil der Kristallstückchen hebt sich im Auftreten einiger Flächen ( $hk0$ ) durch bessere Ausbildung der Zone [001] hervor. Diese wurden zur Bestimmung der Gitterkonstanten benutzt. Ihr spezifisches Gewicht bestimmt sich nach der Schwebemethode zu 3,45 (Mittel aus 3.448, 3.456, 3.452).

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 19,05 \text{ \AA} \quad b = 7,05 \text{ \AA} \quad c = 5,35 \text{ \AA}.$$

$c$  und  $b$  sind aus den Schichtlinienabständen guter Drehspektrogramme,  $a$  aus den Reflexen 600, 800, 10.0.0, 12.0.0, 14.0.0 abgeleitet. Diese Indizierung der Reflexionen von (100) ergibt sich angesichts einer Bestimmung von  $a = 19,0 \text{ \AA}$  aus Schichtlinienabständen eines Drehspektrogrammes, das mit [100] als Drehungsachse erhalten wurde und trotz seiner mangelhaften Beschaffenheit wohl noch zutreffend die Schichtlinien zu erkennen gestattet.

Es wurde ferner aus Schichtlinienabständen  $P_{[011]} = 8,85 \text{ \AA} = \sqrt{b^2 + c^2}$  ermittelt. Das zugehörige Raumgitter ist also in (100) nicht zentriert. Das allseits flächenzentrierte Translationsgitter liegt demnach nicht vor. Weniger sicher ist die Bestimmung von  $P_{[130]} = 14,3 \text{ \AA} = \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + 9b^2}$ . Der Film ist nur schwach mit Punkten besetzt und man könnte vermuten, daß die Schichtlinien mit den ungeraden Nummern der Beobachtung sich entzogen haben. Wenn aber die Bestimmung als zutreffend angesehen werden kann, dann liegt ein in (001) zentriertes Raumgitter ( $V_h^{17-22}$ ) vor. Das Auslöschungsgesetz für ( $hk0$ ) stimmt mit diesem Ergebnis überein. Auf den beiden Drehspektrogrammen mit [001], bzw. [010] als Drehungsachse und (100) als Ausgangsfläche für die Schwenkung fanden sich die Reflexe 310, 510, 710, 910, 11.1.0, 220, 420, 10.2.0, 12.2.0, 14.2.0. Es fehlen also die Reflexe ( $hk0$ ) mit » $h + k$  = ungerade Zahl«.

Zur Kenntnis der strukturellen Einheit berechnet sich  $z \times M = 1491,5$ . Für die zunächst als wahrscheinlich anzusehenden Werte  $z = 2$  und  $z = 4$  ergibt sich dann  $M = 746$ , bez.  $M = 373$  als Molekulargewicht des Silikates.

Für die Kennzeichnung der Kristallgestalt leitet sich das Achsenverhältnis  $a : b : c = 2.702 : 1 : 0.759$  ab. Außer (100) sind die Formen (310) und (510) festgestellt, gemäß folgender Tabelle:

Ber.	Beob.
(100) : (310) = $42^\circ 00'$	$41^\circ 30'$ (gute Messung)
(100) : (510) = $28^\circ 20'$	$28^\circ 10'$ (befriedigende Messung).

Die beiden Formen entsprechen offenbar den von E. Bohnstedt<sup>1)</sup> mit (110) und (530) bezeichneten Prismen. Dazu wird bei  $\beta = 102^\circ 43'$  ein Achsenverhältnis  $a:b:c = 0.9231:1:0.6052$  angegeben, während das Verhältnis der zugehörigen Gitterkonstanten  $a/3:b:c = 6.35:7.05:5.35 = 0.901:1:0.759$  wird. Die  $c$ -Achse hat als Drehungsachse eine durchaus symmetrische, d. h. einem rhombischen Kristalle zukommende Punktverteilung auf den Drehspektrogrammen geliefert. Es wäre dann wohl  $\beta \sim 90^\circ$ , falls die Entscheidung zugunsten der Zugehörigkeit zum monoklinen System zu treffen wäre.

Die stengelig-lamellaren Kristalle sind häufig radialstrahlig gruppiert. Diese Aggregate liefern dann Teilkristalle, deren eines Ende zugespitzt erscheint. Die Vermutung, daß ihnen ein wesentlicher Unterschied gegenüber den soeben beschriebenen, durch bessere Ausbildung gekennzeichneten Kristallen zukomme, ist nicht zutreffend. Die spießigen Teilchen geben die gleichen Drehspektrogramme; diese sind allerdings von schlechter Beschaffenheit, einerseits wegen der Verwachsungen, andererseits wegen der Schwierigkeiten bei der Einstellung der Drehungsachse. Das spez. Gewicht bestimmte sich zu 3,44 (Mittel aus 3,441, 3,438, 3,437). Daß dieser Wert etwas niedriger ist als der oben mit 3,45 angegebene erklärt sich aus der für die Messung ungünstigeren Form der spießigen Aggregate.

### Die molekulare Einheit.

Bezüglich der für den Lamprophyllit von Kola bereits vorliegenden Analysen kann auf eine Zusammenstellung von A. Fersmann<sup>2)</sup> und von E. Bohnstedt<sup>3)</sup> verwiesen werden. Die Prozentzahlen für die einzelnen Oxyde sind z. T. stark von einander verschieden und es sind wohl kaum die Grundlagen für die einigermaßen zuverlässige Ableitung einer Formel gegeben. Eine neue Analyse scheint für die Erreichung des von uns gesteckten Zieles unerlässlich.

Es wurde ausreichendes Material von bester Beschaffenheit mit Hilfe der Binokularlupe ausgesucht. Die Analyse nahm in der Hauptsache ihren Verlauf gemäß den Vorschriften von W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell (Applied inorganic Analysis). Es sind einige für Silikate nicht gewöhnliche Oxyde zu bestimmen und darum dürften einzelne nähere Angaben über die Durchführung der Analyse nicht überflüssig erscheinen.

Die Bestimmung des größeren Teiles des Oxyde erfolgte nach dem Aufschluß mit Soda. Dieser Aufschluß wurde einmal im Quarzrohr und dem zugehörigen elektrischen Röhrenofen mit dem gleichzeitigen Ziel der Wasserbestimmung durch-

1) Ref. Neues Jahrbuch f. Mineralogie usw. Ref. II. 1931, 354.

2) Ref. Neues Jahrb. f. Mineralogie usw. Rf. II. 1930, 670.

3) a. a. O. 355.



geführt. Kieselsäure wurde durch dreimaliges Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden. Im Filtrat wurden Eisenoxyd, Titan- und Zirkonoxyd mit Kupferron gefällt. Ein beträchtlicher Rückstand, vorwiegend  $TiO_2$ , der nach dem Abrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure blieb, wurde mit dieser Fällung vereinigt. In der schwefelsauren Lösung der drei Oxyde wurde nach Zusatz von Weinsäure zunächst Eisensulfid gefällt, das zwecks Wägung in das Oxyd übergeführt wurde. Das Filtrat ergab nach Eindampfen und Glühen die Summe der Oxyde  $TiO_2 + ZrO_2$ . Sie wurden mit Bisulfat aufgeschlossen. Die geringe Menge von Zirkon kam auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und von etwas Phosphatlösung zur Ausfällung und als  $P_2O_5Zr$  zur Wägung; Titanoxyd wurde nach Fällung mit Kupferron gewogen. In dem bei der Fällung der drei eben genannten Oxyde sich ergebenden Filtrat wurden nach Zerstörung des Kupferrons Aluminium und Mangan mit Ammoniak und Wassersuperoxyd gefällt. Zur Trennung beider Oxyde erfolgte Fällung der geringen Aluminiummenge mit 8-Oxychinolin. In dem bei der gemeinsamen Abscheidung der beiden letzteren Oxyde sich ergebenden Filtrat wurden Kalzium- und Strontiumoxyd als Oxalate gefällt und nach dem Glühen in die Nitrate übergeführt. Das bei  $130^\circ$  getrocknete Gemenge wurde mit Alkohol + Äther in einen Quarzglaskolben übergeführt zwecks wiederholter Extraktion durch Kochen am Rückflußkühler. Der Rückstand, Strontiumnitrat, wurde gelöst, worauf Strontium als Oxalat gefällt und dann als Sulfat gewogen wurde. Der alkoholische Auszug liefert schließlich den Gehalt an Calciumoxyd. In dem bei der gemeinsamen Fällung dieser beiden Oxyde bleibenden Filtrate wurden nacheinander Bariumsulfat und Magnesiumammoniumphosphat gefällt. In der angegebenen Weise können nach den Angaben von Hillebrand-Lundell Calcium und Strontium von Barium bei Anwesenheit geringer Mengen des letzteren getrennt werden. Die Fällung als Oxalate wurde wiederholt, wie im allgemeinen jede Fällung, mit der eine Trennung eines Oxydes von anderen Bestandteilen des Silikates verbunden war.

Bei der Bestimmung der Alkalien gelangten wir nach dem Aufschließen mit  $HF + HCl$  zunächst zu dem zu wägenden Gemenge der beiden Chloride und dann zur Abscheidung von Kaliumplatinchlorid.

Die Bestimmung des Fluors erfolgte nach der Methode von Berzelius. Ein Aufschluß mit  $HF + SO_4H_2$  in der Kohlensäureatmosphäre mit Hilfe einer früher<sup>1)</sup> beschriebenen Vorrichtung diente der Ermittlung des  $FeO$ -Gehaltes.

Ein einfaches Verhältnis der Oxyde ist zunächst nicht zu erkennen. Immerhin liegt eine gewisse Annäherung an das Verhältnis  $SiO_2 : TiO_2 : MeO : Na_2O = 2 : 4 : 4 : 1$  vor, so daß der Erörterung der Frage nach der molekularen Einheit eine Grenzformel  $(SiO_4)_2TiSrNa_2$  zugrunde gelegt wird. Sie ist in der folgenden Tabelle, welche die zugehörige Verteilung der Oxyde bringt, in ihren drei Komponenten  $2SiO_4Ti$ ,  $SiO_4Sr_2$ ,  $SiO_4Na_4$  dargestellt. Besonders zu nennende Vertretungen von geringem Umfang sind der Ersatz von  $SiO$  durch  $(AlF + FeF)$  und von  $SiO_2$  durch  $MnF_2$ .

1) Z. Kristallogr. (A) 72 (1930) 113.

Die Ergebnisse von zwei Analysen (I u. II) bringt die folgende Tabelle:

	I	II	Mittel	V.-Z.
$SiO_2$	29,19	28,98	29,09	0,485
$TiO_2$	21,34	21,03	21,18	0,2650
$ZrO_2$	0,27	0,34	0,30	0,0024
$Al_2O_3$	0,75	0,79	0,77	0,0075
$Fe_2O_3$	1,58	1,73	1,65	0,0403
$FeO$	2,22	2,13	2,17	0,0301
$MnO$	5,10	5,30	5,20	0,0733
$MgO$	0,43	0,50	0,46	0,0114
$BaO$	2,02	1,90	1,96	0,0127
$SrO$	15,85	15,96	15,90	0,1534
$CaO$	3,06	2,78	2,92	0,0518
$Na_2O$	15,61	15,80	15,70	0,2532
$K_2O$	1,59	1,45	1,52	0,0161
$H_2O$	0,17	—	0,17	0,0095
$F$	1,25	—	1,25	0,066
			100,24	
			ab $O = F_2$	0,53
				99,71

Die Einführung der Vertretung  $Si^{4+}—Mn^{2+}$  bedarf angesichts der großen Verschiedenheit der zugehörigen Radien einer Erörterung. Bei kleiner molekularer Einheit ist eine solche wohl ausgeschlossen. Beim Lamprophyllit ist aber diese Einheit sehr groß; die Packung der Atome ist angesichts des niedrigen spezifischen Gewichtes eine wenig dichte. Bei diesen Bedingungen dürfte die angenommene Vertretung, die außerdem nur 5,5 Mol.-Proz. umfaßt, nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit liegen, wenigstens in dem hier sich ergebenden geringen Umfange, vielleicht verbunden mit geringen Verschiebungen der  $O^{2-}$ -Ionen, in ähnlicher Weise, wenn auch nicht gerade in dem gleichen Umfange, wie beim Übergang vom  $MnF_2$ -Gitter zum Gitter des Zirkons.

Die Verteilung der Komponenten gestaltet sich gemäß der Grundformel wie folgt:

$2 SiO_4Ti$	$SiO_4Sr_2$	$SiO_4Na_4$
0,217 $SiO_4Ti$	0,0767 $SiO_4Sr_2$	0,1266 $SiO_4Na_4$
0,015 $AlFO_3Ti$	0,0259 $SiO_4Ca_2$	0,0080 $SiO_4K_4$
III	0,0063 $SiO_4Ba_2$	
0,021 $FeFO_3Ti$	0,0251 $SiO_4Mn_2$	0,134
0,015 $MnF_2O_2Ti$		
0,268	0,134	

Es sind allein 0,030  $FeO$  + 0,008  $MnO$  + 0,011  $MgO$  = 0,049  $MeO$  und 0,019  $OH$  in dieser Zusammenstellung nicht untergebracht. Unter

der Annahme, daß dieser kleine Überschuß an  $Me^{2+}$  auf die Orte der positiven Ionen sich verteile, ergibt sich eine der Grundformel  $Si_2O_8TiSrNa_2$  analoge Komponente 0,008  $[Me_2(OH)_4O_4] MeMeMe_2$ . Man könnte sie füglich bei ihrem geringen Betrag zur Einfügung des kleinen Restes von  $MeO$  in Betracht ziehen. Ein Überschuß von 0,010  $SiO_2$  würde sich ergeben bei einer Komponente 0,010  $[SiMe(OH)_2O_6] MeMeMe_2$ . Es ist also möglich, den Überschuß an  $MeO$  in befriedigender Weise unterzubringen, wenn auch eine Entscheidung zwischen verschiedenen Möglichkeiten angesichts des geringen Betrages nicht zu treffen ist.

Die Hauptkomponente  $(SiO_4)_2TiSrNa_2$ , in der die Grundformel dargestellt sein mag, ist an der Zusammensetzung mit 55 Mol.-Prozenten beteiligt. Weitere 23% sind in den entsprechenden *Ca*- und *Ba*-Verbindungen bestimmt. Ein Betrag von etwa 13% kann in fluorhaltigen Komponenten, wie  $[SiAlFO_7] TiMnNa_2$ , dargestellt werden, wozu dann der Anteil einer Verbindung von der Formel  $[SiMnF_2O_6] TiMnNa_2$  und von der Formel  $[SiMe(OH)_2O_6] MeMeMe_2$  zu je etwa 5% sich ergibt.

Das der Grundformel  $(SiO_4)_2TiSrNa_2$  zukommende Molekulargewicht ist 365,5. Für den vorliegenden Mischkristall errechnet sich eine etwas kleinere Zahl, nachdem der Ersatz von Strontium und Natrium durch Kalzium und Mangan den durch die schweren Elemente Baryum und Kalium übersteigt. Für eine Mischung, die aus 12 Molekülen *Sr*-, je 4 Molekülen *Ca*- und *Mn*-Silikat und 1 Molekül *Ba-K*-Silikat zusammengesetzt ist, würde sich ein Molekulargewicht von 354 errechnen. Dazu kommt noch eine kleine Erhöhung durch den Eintritt von  $Fe^{3+}$  und  $Mn^{2+}$  für  $Si^{4+}$ .

Aus der strukturellen Einheit leitet sich mit  $z = 4$  für die molekulare Einheit ein Verhältnissgewicht von 373 ab. Diese Zahl ist um 5% größer als der soeben aus dem im Silikate angenähert dargestellten Mischungsverhältnis der Komponenten berechnete Wert. Die Bestimmung des Molekulargewichtes auf röntgenographischem Wege führt also zu dem Werte, welcher der auf Grund der Analyse wahrscheinlich gemachten Formel zukommt. Diese selbst erhält damit die endgültige Bestätigung.

Nach der vorliegenden Formel erscheint der Lamprophyllit als Orthosilikat. Es sei jedoch noch beigelegt, daß die ihm zukommende molekulare Einheit auch als Abkömmling der Kieselsäure  $[Si_2O_7]^{6-}$  angesehen werden kann; die Grenzformel wird dann  $[Si_2O_7] [TiO] SrNa_2$ . Für diese besondere Frage nach der Konstitution des Silikates ist eine entscheidende Antwort nicht zu erbringen. Die größere Wahrscheinlichkeit dürfte der Annahme, daß im Lamprophyllit ein Orthosilikat vorliege, zukommen.

### Zusammenfassung.

Lamprophyllit von Kola, mit der Dichte 3,45, hat bei Zugehörigkeit zum rhombischen System die Gitterkonstanten  $a = 19.05 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.05 \text{ \AA}$  und  $c = 5.35 \text{ \AA}$ .

Die Zusammensetzung ist auf eine Grundformel  $(\text{SiO}_4)_2 \text{TiSrNa}_2$  zurückzuführen. Dieses *Sr*-Silikat ist am Mischkristall mit über 50 Mol.-Prozent beteiligt. Weitere Komponenten sind die entsprechenden *Ca*- und *Ba*-Silikate mit nahezu 25%. Im Rest ist vorwiegend noch eine Vertretung von  $\text{SiO}$  durch  $(\overset{\text{III}}{\text{AlF}} + \text{FeF})$  und von Strontium durch Mangan wirksam. Die strukturelle Einheit umfaßt vier Moleküle eines Mischkristalles von dieser Zusammensetzung.

Für die vorliegende Untersuchung standen Mittel der Münchener Universitätsgesellschaft, der deutschen Forschungsgemeinschaft und vor allem der wissenschaftlichen Akademikerhilfe zur Verfügung. Es sei auch an dieser Stelle hierfür der Dank zum Ausdruck gebracht.

Eingegangen den 27. Juni 1935.



# Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

## Note on $MgZn$ and $MgZn_5$ .

By L. W. McKeehan in New Haven (Conn.)

L. Tarschisch<sup>1)</sup> has proposed that the units of structure in the inter-metallic compounds  $MgZn$  and  $MgZn_5$  are derived from the unit in  $MgZn_2$ , which has the symmetry of  $D_{6h}^4 - C6/mmc$ , by doubling both  $a$  and  $c$  and by replacing certain  $Zn$  atoms by  $Mg$  atoms to arrive at the proportions present in  $MgZn$ , certain  $Mg$  atoms by  $Zn$  atoms to arrive at the proportions present in  $MgZn_5$ . In regard to  $MgZn_5$  he states that the structure so obtained has the symmetry of  $D_6^6 - C6_32$  and in regard to  $MgZn$  he seems also to think that hexagonal symmetry is preserved. It is the purpose of this note to point out that if we accept the coordinates he gives we must assign lower symmetry to each of these compounds. It is suggested that further experimental work is necessary.

Taking the structure of  $MgZn_2$ , given by Ewald and Hermann<sup>2)</sup>, as Tarschisch docs, we may replace the two parameters,  $u = -0.170$  by  $u = 5/6$ , and  $v = 0.062$  by  $v = 1/16$ , for convenience in writing coordinate-triples. If we then double  $a$  and  $c$  the occupied positions in the larger hexagonal unit become:

$Mg$ :	1/6	1/3	1/32	1/6	5/6	1/32*	2/3	1/3	1/32*	2/3	5/6	1/32
	1/6	1/3	7/32	1/6	5/6	7/32*	2/3	1/3	7/32*	2/3	5/6	7/32
	1/3	1/6	9/32*	1/3	2/3	9/32	5/6	1/6	9/32	5/6	2/3	9/32*
	1/3	1/6	15/32*	1/3	2/3	15/32	5/6	1/6	15/32	5/6	2/3	15/32*
	1/6	1/3	17/32*	1/6	5/6	17/32	2/3	1/3	17/32	2/3	5/6	17/32*
	1/6	1/3	23/32*	1/6	5/6	23/32	2/3	1/3	23/32	2/3	5/6	23/32*
	1/3	1/6	25/32	1/3	2/3	25/32*	5/6	1/6	25/32*	5/6	2/3	25/32
	1/3	1/6	31/32	1/3	2/3	31/32*	5/6	1/6	31/32*	5/6	2/3	31/32
												= 32

$Zn$ :	0	0	0	0	1/2	0	1/2	0	0	1/2	1/2	0
	0	0	1/4	0	1/2	1/4	1/2	0	1/4	1/2	1/2	1/4
	0	0	1/2	0	1/2	1/2	1/2	0	1/2	1/2	1/2	1/2
	0	0	3/4	0	1/2	3/4	1/2	0	3/4	1/2	1/2	3/4
												= 16

$Zn$ :	1/6	1/12	1/8	5/12	1/12	1/8	5/12	1/3	1/8
	1/6	7/12	1/8	5/12	7/12	1/8	5/12	5/6	1/8
	2/3	1/12	1/8	11/12	1/12	1/8	11/12	1/3	1/8
	2/3	7/12	1/8	11/12	7/12	1/8	11/12	5/6	1/8
	1/12	1/6	3/8	1/12	5/12	3/8	1/3	5/12	3/8
	1/12	2/3	3/8	1/12	11/12	3/8	1/3	11/12	3/8
	7/12	1/6	3/8	7/12	5/12	3/8	5/6	5/12	3/8
	7/12	2/3	3/8	7/12	11/12	3/8	5/6	11/12	3/8
	1/6	1/12	5/8	5/12	1/12	5/8	5/12	1/3	5/8
	1/6	7/12	5/8	5/12	7/12	5/8	5/12	5/6	5/8

1) Z. Kristallogr. (A) 86 (1933) 423—438.

2) Ewald, P. u. Hermann, C., Strukturbericht 1913—1928.

2/3	1/12	5/8	11/12	1/12	5/8	11/12	1/3	5/8
2/3	7/12	5/8	11/12	7/12	5/8	11/12	5/6	5/8
1/12	1/6	7/8	1/12	5/12	7/8	1/3	5/12	7/8
1/12	2/3	7/8	1/12	11/12	7/8	1/3	11/12	7/8
7/12	1/6	7/8	7/12	5/12	7/8	5/6	5/12	7/8
7/12	2/3	7/8	7/12	11/12	7/8	5/6	11/12	7/8 = 48

To get *MgZn* we are directed to replace the first group of 16 *Zn* by 16 *Mg* and to change the *z*-coordinates by  $\pm 1/16$  according to the following scheme:

0 0	1/16	0 1/2	15/16	1/2 0	15/16	1/2 1/2	1/16
0 0	3/16	0 1/2	5/16	1/2 0	5/16	1/2 1/2	3/16
0 0	7/16	0 1/2	9/16	1/2 0	9/16	1/2 1/2	7/16
0 0	13/16	0 1/2	11/16	1/2 0	11/16	1/2 1/2	13/16

Tarschisch states, in error, that this places the substitute *Mg* atoms in planes already occupied by *Mg*, apparently failing to notice that the original parameters have to be divided by two when the dimensions of the unit are doubled.

Whether or not the *z*-coordinates be adjusted to make the *Mg* atoms coplanar, the *Mg* atoms by themselves have two-fold rather than six-fold or three-fold symmetry about axes parallel to *c*. The symmetry of *Mg* and *Zn* together is orthorhombic and the smallest unit cell has edges, *a'*, *b'*, *c'*, defined as follows with respect to *a*, *c*.

$$\begin{aligned} a' &= a\sqrt{3}, \perp \text{ to } (1\bar{1}0); 330^\circ \text{ from } a \\ b' &= a, \perp \text{ to } (110); 300^\circ \text{ from } b \\ c' &= c, \perp \text{ to } (001); 0^\circ \text{ from } c \end{aligned}$$

The axes are right-handed in both cases and positive rotations are clockwise as seen from the origin looking along *c* (and *c'*). The unit *a' b' c'* contains 24 *MgZn*. There are no two-fold or higher axes parallel to *c'* but there are two-fold axes parallel to *b'* and reflecting planes perpendicular to *a'* and *c'*. The space-group is  $C_{2v}^1 - Pmm$  and the symmetry elements have conventional positions if the origin is shifted to the point 0 0 1/8 and the axes relocated as follows: *a''* = *c'*, *b''* = *a'*, *c''* = *b'*. In this position the two-fold axes are parallel to *c''* and the occupied positions are as follows, each line containing coordinates of equivalent points.

<i>Mg</i> :	0	1/16	0	0	15/16	0	0	11/32	2/3	0	21/32	2/3
	0	5/16	0	0	11/16	0	0	13/32	1/3	0	19/32	1/3
	1/2	3/16	1/2	1/2	13/16	1/2	1/2	3/32	5/6	1/2	29/32	5/6
	1/2	7/16	1/2	1/2	9/16	1/2	1/2	5/32	1/6	1/2	27/32	1/6
	0	3/32	1/3	0	29/32	1/3	1/2	11/32	1/6	1/2	21/32	1/6
	0	5/32	2/3	0	27/32	2/3	1/2	13/32	5/6	1/2	19/32	5/6 = 24
<i>Zn</i> :	0	0	5/6				1/2	0	1/3			
	0	1/2	5/6				1/2	1/2	1/3			
	0	1/4	1/6	0	3/4	1/6	1/4	1/2	1/12	3/4	1/2	1/12
	1/4	0	1/12	3/4	0	1/12	1/4	1/2	7/12	3/4	1/2	7/12
	1/4	0	7/12	3/4	0	7/12	1/2	1/4	2/3	1/2	3/4	2/3
	1/4	1/4	5/12	1/4	3/4	5/12	3/4	1/4	5/12	3/4	3/4	5/12
	1/4	1/4	11/12	1/4	3/4	11/12	3/4	1/4	11/12	3/4	3/4	11/12 = 24

To get  $MgZn_5$  we are directed to replace 16  $Mg$  marked with asterisks(\*) in the first list by 16  $Zn$  and to change the  $z$ -coordinates of these points to 0,  $1/4$ ,  $1/2$ , or  $3/4$ , whichever is nearest. This gives:

1/6 5/6 0	1/3 2/3 0	2/3 1/3 0	5/6 1/6 0
1/6 5/6 1/4	1/3 1/6 1/4	2/3 1/3 1/4	5/6 2/3 1/4
1/6 1/3 1/2	1/3 1/6 1/2	2/3 5/6 1/2	5/6 2/3 1/2
1/6 1/3 3/4 <sup>1)</sup>	1/3 2/3 3/4	2/3 5/6 3/4	5/6 1/6 3/4

The unit  $a' b' c'$  appropriate for  $MgZn$  may also be used in this case but when we examine its symmetry we find that except for the unit being body-centered it has no symmetry elements except two-fold axes parallel to  $b'$ . The space-group is therefore monoclinic in spite of the rectangular unit. If we choose new axes  $a'' = c'$ ,  $b'' = a'$ ,  $c'' = b'$  we get the two-fold axes parallel to  $c''$  and can write the space-group as  $C_2^2 - I 2$  with the following coordinates, arranged to show equivalent points. The unit contains 8  $MgZn_5$ .

$Mg$ :	1/32 5/6 1/2	15/32 2/3 0	17/32 1/3 0	31/32 1/6 1/2
	7/32 5/6 1/2	9/32 2/3 0	23/32 1/3 0	25/32 1/6 1/2 = 8
$Zn$ :	0 0 0	1/2 1/2 1/2		
	0 1/2 1/2	1/2 0 0		
	0 1/3 0	0 2/3 0	1/2 1/6 1/2	1/2 5/6 1/2
	1/4 0 0	1/4 1/2 1/2	3/4 0 0	3/4 1/2 1/2
	1/4 1/6 1/2	1/4 1/3 0	3/4 2/3 0	3/4 5/6 1/2
	1/8 1/12 1/4	3/8 5/12 3/4	5/8 7/12 3/4	7/8 11/12 1/4
	1/8 1/12 3/4	3/8 5/12 1/4	5/8 7/12 1/4	7/8 11/12 3/4
	1/8 7/12 1/4	3/8 11/12 3/4	5/8 1/12 3/4	7/8 5/12 1/4
	1/8 7/12 3/4	3/8 11/12 1/4	5/8 1/12 1/4	7/8 5/12 3/4
	1/8 1/3 1/2	3/8 1/6 0	5/8 5/6 0	7/8 2/3 1/2
	1/8 5/6 0	3/8 2/3 1/2	5/8 1/3 1/2	7/8 1/6 0 = 40.

It is concluded that the structures of these two compounds, if as complicated as this analysis indicates, will require more experimental verification before they can be regarded as established.

1) Given as  $1/6 \ 1/3 \ 1/2$  in Tarschisch' list, but as this position is already occupied the misprint is obvious.

Sloane Physics Laboratory Yale University, New Haven, Conn.  
June 18, 1935.

Received 12 July 1935.

## On the Isomorphism of the Double Fluoberyllates with the Tutton Salts.

By P. L. Mukherjee, The University of Dacca, Ramna, Dacca,

In a communication published in the Current Science<sup>1</sup>) it is stated that the double fluoberyllates of the type  $Am_2R(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (where  $R = Ni, Co, Zn$ ) as also the sulphato-fluoberyllates of the type  $Am_2-$  or  $K_2R(SO_4-BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$  are crystallographically isomorphous with the corresponding Tutton salts. The close structural isomorphism<sup>2</sup>) between the simplest fluoberyllates  $M_2BeF_4$  (where  $M = K, NH_4, Rb, Tl$ ) with the corresponding sulphates suggests the existence of a similar isomorphism between these salts too and accordingly an X-ray analysis has been undertaken.

Rotation photographs of  $(NH_4)_2Ni(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$  showed that the unit cell contains two molecules and has the dimensions

$$a = 9.04 \text{ \AA}, \quad b = 12.31 \text{ \AA}, \quad c = 6.04 \text{ \AA}, \quad \beta = 106^\circ 40'.$$

These data yield  $9.32 \text{ \AA}$  for identity period in the direction  $[401]$ , the observed value being  $9.35 \text{ \AA}$ .

Oscillation photographs were made about the axes  $b$  and  $c$  for ranges of ten degrees. Reflections were observed from

- (1) all types of planes  $(hkl)$ ,  $(okl)$ ,  $(hko)$ ,  $(ool)$  and  $(koo)$
- (2) types of planes  $(hol)$  and  $(oko)$  where  $h$  and  $k$  are even.

This leads to the space group  $C_{2h}^5$  with the glide component  $a/2$ .

W. Hofmann<sup>3</sup>) made a thorough X-ray study of a number of the Tutton salts. As the Nickel salt was not investigated by him layer line photographs for this were taken and axial lengths calculated for a comparison with the above investigation. The values

$$a = 8.98 \text{ \AA}, \quad b = 12.22 \text{ \AA}, \quad c = 6.10 \text{ \AA}, \quad \beta = 107^\circ 4'$$

are very close to the corresponding values for the fluoberyllate.

According to Hofmann the space group of  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  which is a typical member of the isomorphous group of Tutton salts is  $C_{2h}^5$ , the glide component of the glide plane being  $a/2$ .

It is thus found that  $(NH_4)_2Ni(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$  is structurally isomorphous with the corresponding Tutton salt.

A complete determination of the structure of other members of the series of salts  $M_2R(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$  and  $M_2R(SO_4BeF_4) \cdot 6H_2O$  which may also be isomorphous with the corresponding Tutton salts is in progress.

It gives much pleasure to thank Prof. S. N. Bose and Dr. K. Banerjee for the helpful interest they have taken.

1) Mukherjee, P. L., Current Science 3 (1934) 66.

2) Mukherjee, P. L., Current Science 8 (1934) 66.

3) Hofmann, Z. Kristallogr. 75 (1930) 158 and 78 (1931) 279.

The University of Dacca, Ramna, Dacca, the 4<sup>th</sup> May, 1935.

Received May 20<sup>th</sup> 1935.



## On the Structure of Zinc Hydroxide.

By K. Pestrecov.

After the publication by Corey and Wyckoff<sup>1)</sup> of the structure of  $Zn(OH)_2$ , Professor Fricke<sup>2)</sup> very kindly gave Dr. Wyckoff several crystals which had come from the same batch as those used by Gottfried and Mark<sup>3)</sup>. Though in the intervening years the crystal surfaces have become too altered to permit of accurate goniometry, their interiors were unchanged and acceptable X-ray single crystal patterns could be prepared in several directions. The analysis of these patterns makes it certain that Fricke's crystals have the same structure as those used by Corey and Wyckoff.

Miss Megaw<sup>4)</sup> recently showed that crystals freshly prepared according to the method of Fricke had this structure; my measurements on Fricke's original crystals confirm her in showing that the specimens used by Gottfried and Mark had the structure of Corey and Wyckoff. Miss Megaw explained Gottfried and Mark's different results as due to a faulty choice of orthorhombic axes caused by the crystal's pseudotetragonal character. My interpretations agree with those of Miss Megaw except that I find the departure from tetragonal character to be very considerable<sup>5)</sup> viz:  $(101):(101)$  [Gottfried and Mark's angle between  $a$  and  $b$ -axes] =  $87^\circ 32'$ .

---

1) Corey, R. B. and Wyckoff, R. W. G., *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 8.

2) Fricke, R., *Z. anorg. allg. Chem.* **166** (1927) 244.

3) Gottfried, C. and Mark, H., *Z. Kristallogr.* **65** (1927) 416.

4) Megaw, H. D., *Z. Kristallogr.* **90** (1935) 283.

5) See also Groth, P., *Chem. Krystallographie I*, p. 118 (Leipzig 1906).

Rockefeller Institute for Medical Research New York, N. Y.

Received 13<sup>th</sup> July 1935.

## Autorenregister zu Band 91.

- Aminoff, G. und Broomé, B., 77—94.
- Banerjee, S., siehe Krishnan, K. S.
- Beevers, C. A. and Schwartz, C. M., 157 bis 169.
- Billiet, V., siehe Schoep, A.
- Bradley, A. J., 302—316.
- Brasseur, H., 369—370.
- Broomé, B., siehe Aminoff, G.
- Buckley, H. E., 375—401.
- Buerger, M. J., 255—289.
- Deming, W. E., siehe Hendricks, St. B.
- Dhar, J. and Guha, A. Ch., 123—128.
- Drexler, K., siehe Gossner, B.
- Fankuchen, I., 473—479.
- Feitknecht, W. und Lotmar, W., 136 bis 141.
- Gossner, B. und Drexler, K., 494—500.
- Greenwood, G., 235—242.
- Greninger, A. B., 424—432.
- Guha, A. Ch., siehe Dhar, J.
- Gyulai, Z., 142—153.
- Hägg, G., 114—122.
- Hendricks, St. B., 48—64.
- Hendricks, St. B. and Deming, W. E., 290—301.
- Hettich, A., 154—156.
- Hume-Rothery, W. and Powell, H. M., 23—47.
- Keen, R. C., 129—135.
- Kordes, E., 193—228.
- Kossolapow, G. F. und Trapesnikow, A. K., 410—423.
- Kraus, O., 402—409.
- Krishnar, K. S. and Banerjee, S., 170 bis 180.
- Lotmar, W., 187.
- Lotmar, W., siehe Feitknecht, W.
- Marshall, C. E., 433—449.
- McKeehan, L. W., 501—503.
- Motz, H. und Trillat, J. J., 248—254.
- Mukherjea, P. L., 504.
- Natta, G., 370.
- Niggli, P. und Nowacki, W., 321—335.
- Nowacki, W., siehe Niggli, P.
- Oelander, A., 243—247.
- Owen, E. A., Pickup, L. and Roberts, I. O., 70—76.
- Pauling, L., 367—368.
- Pestrecov, K., 505.
- Pickup, L., siehe Owen, E. A.
- Powell, H. M., siehe Hume-Rothery, W.
- Roberts, I. O., siehe Owen, E. A.
- Schaacke, J., 466—472.
- Schmid, E., 95—96.
- Schoep, A. et Billiet, V., 229—234.
- Schwartz, C. M., siehe Beevers, C. A.
- Seitz, F., 336—366.
- Serra, A., 371—372.
- Taylor, W. H., 450—465.
- Trapesnikow, A. K., siehe Kossolapow, G. F.
- Trillat, J. J., siehe Motz, H.
- Ungemach, H., 1—22, 97—113.
- Verwey, E. J. W., 65—69, 317—320.
- West, C. D., 181—186, 480—493.

**Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 91  
besprochen worden sind.**

Delaunay, B., Paduroff, N., Alexandroff, A., 373—374.	Günzburg, A. M., 374. von Srbik, R. Ritter 192.
--	--

## Sachregister zu Band 91.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

### A.

Äthylendiaminsulfat 239.  
 $AgNO_3$  239.  
 $Al_2O_3$  21—22.  
 $\gamma-Al_2O_3$  65—69, 193—228.  
 $\gamma'-Al_2O_3$  317—320.  
 $Al_4C_3$  22.  
 Auripigment 81—94.

### B.

$Be$  70—76.  
 $B_2O_3 \cdot 24 WO_3 \cdot 66 H_2O$  402—409.  
 Beidellit 439—440.  
 Bentonit 441—443.  
 $Bi_2O_3$  372.  
 Bromacetanilid 241.  
 Brucin 241.  
 Brucit 81—94.

### C.

Carborund 2—5.  
 $Cd$  410—423.  
 $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  488—493.  
 $CdSb$  243—247.  
 1-Chlor-2·4-dinitrobenzol 241.  
 Chloracetanilid 241.  
 $Co(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  488—493.  
 $Co(OH)_2$  140.  
 $4Co(OH)_2 \cdot CoBr(OH)$  136—141.  
 Coquimbite 1.  
 $Cs_2C_2O_4 \cdot H_2O$  290—301.  
 $Cu-Au$  32—33.  
 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  488—493.

### D.

1·2; 5.6-Dibenzanthrazen 170—172, 173  
 bis 180.

### E.

Ergin 369—370.

### F.

$FeAl$  26—29, 31, 33—47.  
 $Fe_3Al$  26—29, 31, 33—47.  
 $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  488—493.  
 $\gamma-Fe_2O_3$  65—69, 193—228.  
 Fette 248—254.

### G.

$Ga$  302—316.  
 Glaserit 22.  
 Graphit 81—94.

### H.

$H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$  290—301.  
 Hexachlorokomplexsalze 370.  
 $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  488—493.  
 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 31 H_2O$  402—409.

### J.

Jodoform 240.  
 Julienit 229—234.

### K.

$KAg(CN)_2$  240.  
 $KCl$  142—153.  
 $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  48—64, 290—301.  
 $KClO_4$  375—401.  
 $K_2Cr_2O_7$  238.  
 $KHC_2O_4$  48—64, 290—301.  
 $K_2S_2O_8$  129—135.

### L.

Lamprophyllit 494—500.  
 Långbanit 20—21.

Leadhillit 100.

*Li-Al-Spinell*  $LiAl_5O_8$  193—228.

$LiBF_4 \cdot 3H_2O$  480—481.

$Li_2BeF_4 \cdot H_2O$  238—239.

$Li_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  488—493.

### M.

Methylenbau 450—465.

Methylharnstoff 242.

*Mg* 70—76.

$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  480—493.

$MgZn$  501—503.

$MgZn_5$  501—503.

$Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  488—493.

Molybdänglanz 81—94.

Muskovit 81—94.

### N.

*NaCl* 142—153.

$Na_2C_2O_4$  290—301.

$(NH_4)_6BW_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$  402—407.

$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$  48—64, 290—301.

Natriumcitrat 237—238.

$NaUO_2(C_2H_3O_2)_3$  473—479.

$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  290—301.

$(NH_4)_2Ni(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$  504.

Nickelin 19—20.

$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  488—493.

$Ni(OH)_2$  188.

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$  157—169.

Nontronit 440—441.

### O.

*Os* 70—76.

Oxalsäure,  $\alpha$ - $H_2C_2O_4$  und  $\beta$ - $H_2C_2O_4$  48 bis 64, 290—301.

### P.

Palmierit 22.

Paracoquimbit 1.

Parisit 5—18.

Pikrinsäure 237.

Pyrargyrit 105—108.

Pyren 123—128.

### Q.

Quarz 104.

### R.

$Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$  48—64, 290—301.

$RbHC_2O_4$  48—64, 290—301.

$[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$  181—186.

*Ru* 70—76.

### S.

Santonin 241.

$Sb_2O_3$  371—372.

Skapolith 240—241.

Spinelle 193—228.

Synchysit 5—18.

### T.

Talk 81—94.

$Te(OH)_6$  367—368.

Tonmineralien 433—449.

Topas 238.

Tuttonsche Salze 504.

### W.

Walnewit 81—94.

Wulfenit 239.

### Z.

*Zn* 70—76.

$ZnBeF_4 \cdot 7H_2O$  239.

$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  488—493.

$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  137.

$Zn(OH)_2$  187—189, 505.







17